ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.
E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,
A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. C. JONES IN BALTIMORE,
M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE,
R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCII. BAND. 3. HEFT

MIT 54 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1917

Ausgegeben am 19. Juni 1917. Preis des Bandes (6 Hefte) M. 22.—.

Inhalt.

Seite

Johanne Christiansen, Hydrate von Alkoholen und Fettsäuren. (Zweite Mitteilung.) (Mit 8 Figuren im Text) 257

Vladimir Njegovan, Über das Verhältnis der Wärmekapazität zur Entropie. (Mit 2 Figuren im Text) 275

C. Drucker, Untersuchungen über Fluidität. I. (Mit 14 Figuren im Text) . 287

A. H. W. Aten, Theorie der elektrolytischen Bestimmung der Halogene als Halogensilber. (Mit 9 Figur im Text) 320

A. Smits, Über Quecksilberjodid. III. (Mit 3 Figuren im Text) 345

A. Massink, Doppelsalzbildung zwischen Nitraten und Sulfaten in wässeriger Lösung. (Mit 18 Figuren im Text) 351

Bücherschau.

J. Goldschmidt, Handbuch der voraussetzungslosen Fundamentalwissenschaft. Mit 76 geometrischen Figuren. XIV + 724 Seiten 384

W. Herz, Grundzüge der Geschichte der Chemie. Richtlinien einer Entwicklungsgeschichte der allgemeinen Ansichten in der Chemie. VI + 142 Seiten 383

F. Hjelt, Geschichte der organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart. Mit 3 Figuren. XII + 556 Seiten 381

Übungsbeispiele aus der Unorganischen Experimentalchemie

von

Heinrich Biltz und Wilhelm Biltz

Zweite Auflage

Mit 26 Textfiguren. XII und 238 Seiten gr. 8°. In Leinen geb. M 8.—

Aus den Besprechungen:

. . . Es wäre sehr zu begrüßen, wenn dieses schöne, moderne Buch weiteste Verbreitung fände und das an manchen Hochschulen zu wenig gepflegte anorganisch-präparative Arbeiten wieder zu beleben berufen wäre.

Zeitschrift für Elektrochemie.

. . . Auf Grund dieser glücklichen Verbindung von Theorie und Praxis erscheint das Werk als ein durchaus brauchbares Hilfsmittel zur Erwerbung präparativer wie allgemeiner chemischer Kenntnisse. *Pharmazeutische Zeitung.*

. . . So ist diesem trefflichen Laboratoriumsbuch auch in dem neuen Gewande eine möglichst weite Verbreitung und eifrige Benutzung zu wünschen.

Fortschritte der Chemie.

Hydrate von Alkoholen und Fettsäuren.

Zweite Mitteilung[1]).

Von

Johanne Christiansen.

(Aus dem Institut für allgemeine Pathologie in Kopenhagen.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 1. 17.)

In einer früheren Arbeit wurden die balloelektrischen Neutralpunkte für Alkohole und Fettsäuren bei verschiedenen Salzkonzentrationen bestimmt. Es wurde gezeigt, dass die balloneutralen Konzentrationen dieser Stoffe mit dem Salzgehalte variieren, dass aber diese Variationen nicht gross genug sind, um eine sehr eigentümliche Regelmässigkeit der Lage der Neutralpunkte zu verschleiern.

Fig. 1—7 zeigen die bei der balloelektrischen Methode ermittelten Kurven für Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, tertiärem Butylalkohol, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Die Abszissen bedeuten Vol.-% des Alkoholes oder der Fettsäure (d. h. Verhältnis des Vol. Alkohol oder Fettsäure zum Gesamtvolumen von Alkohol oder Fettsäure und Wasser vor Mischung), die Ordinate bedeuten positive und negative balloelektrische Elektrizitätsentwickelung in mm (auf dem Quadrantenelektrometer abgelesen).

Es geht aus den Kurven hervor, dass die salzfreien Lösungen relativ niedrige Werte zeigen, und es ist daher für die meisten Stoffe schwer, den Neutralpunkt genau zu bestimmen. Desto mehr Salz sich dagegen in den Lösungen findet, desto steiler verlaufen die Kurven, und die Schnittpunkte der Kurven mit der Abszissenachse liegen sämtlich ziemlich nahe den mit einem Kreuze bezeichneten Punkten. Bei diesen Punkten haben die Lösungen die folgenden molekularen Zusammensetzungen:

1 Mol. Methylalkohol + 2 Mol. Wasser (Fig. 1),
1 „ Äthylalkohol + 4 Mol. Wasser (Fig. 2),

[1]) Erste Mitteilung Zeitschr. f. physik. Chemie. **90**, 628 (1915).

1 Mol Propylalkohol + 8 Mol. Wasser (Fig. 3),
1 „ tertiärer Butylalkohol + 16 Mol. Wasser (Fig. 4),
1 „ Essigsäure + 3 Mol. Wasser (Fig. 5),
1 „ Propionsäure + 9 Mol. Wasser (Fig. 6),
1 „ Buttersäure + 27 Mol. Wasser (Fig. 7).

Das den Fig. 1—7 zugehörige Versuchsmaterial findet sich teils in den Tabellen der zitierten Abhandlung, teils in den folgenden Tabellen.

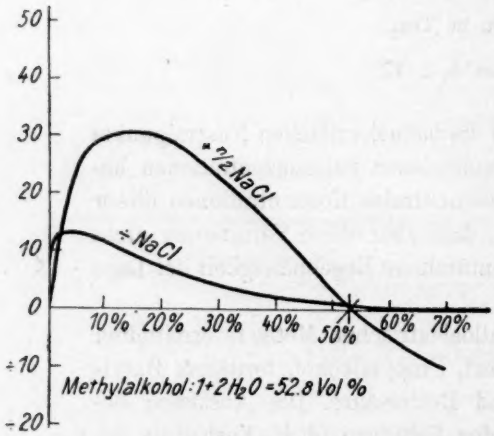

Fig. 1.

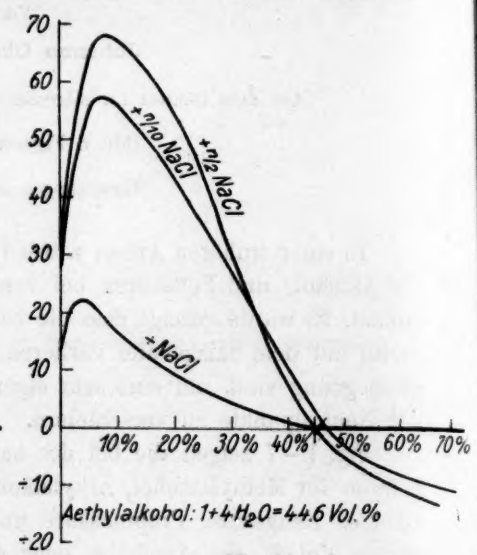

Fig. 2.

Wie die genannten regelmässigen Zusammensetzungen der Lösungen in der Nähe des balloelektrischen Neutralpunktes zu erklären sind, ist schwer zu entscheiden. Ich habe vorläufig die Hypothese aufgestellt, dass die Alkohole und Fettsäuren in diesen Verhältnissen Wasser zu binden imstande sind, und wegen des grossen Interesses dieser Frage habe ich die Lage der Neutralpunkte bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Versuche in dieser Abhandlung bezwecken somit nur zu entscheiden, inwiefern die in der früheren Abhandlung erwiesenen Regelmässigkeiten auch bei anderen Temperaturen bestehen.

Balloelektrische Versuche mit Äthylalkohol bei verschiedenen Temperaturen.

Es war bei diesen Versuchen notwendig, die Temperatur der Lösung im Spritzmomente ablesen zu können, weil diese, wenn man konzentrierte alkoholische Lösungen untersuchte, wahrscheinlich bedeutend

kälter als die Umgebung war. Ein Thermometer mit sehr langem Quecksilberbehälter wurde daher mit einer Platinplatte in Berührung gebracht (Fig. 8) und wurde in dem Ballometer in ca. 1 cm Abstand von der Spitze des Spritzrohres eingesteckt. Ferner war es notwendig, sowohl der Luft, wie auch der zu untersuchenden Lösung dieselbe

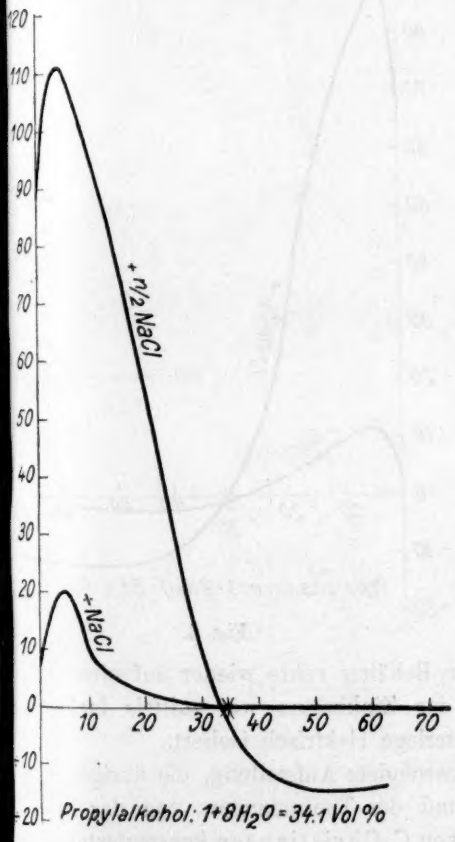

Fig. 3.

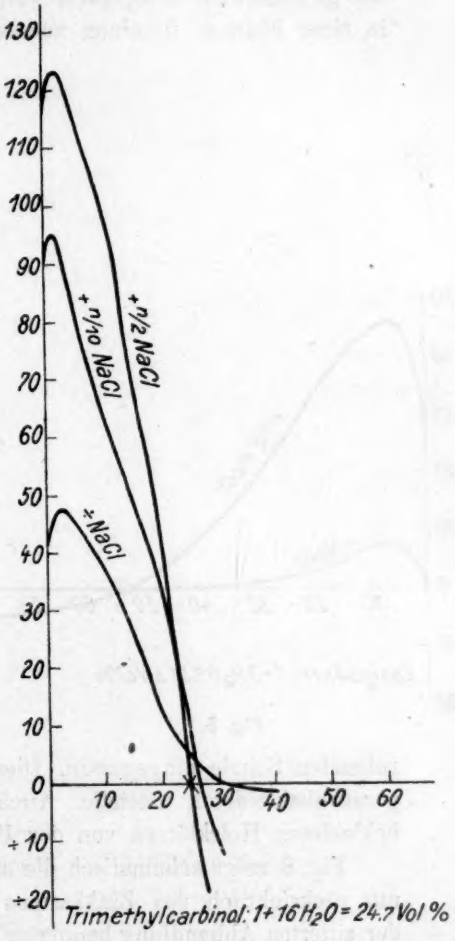

Fig. 4.

Temperatur beizubringen, und dies wurde folgendermassen erreicht. Der Ballometer wurde in einem oben offenen würfelförmigen Zinkkasten (16 cm Seite), der unten und an der einen Seite zum Durchtritt, beziehungsweise des Auslaufsrohres und Seitenrohres des Ballometers, perforiert war, angebracht. Durch die seitliche Öffnung wurde das Spritz-

rohr eingesteckt. Dieser Kasten wurde mit Eis oder mit Wasser der gewünschten Temperatur gefüllt und war ausser mit dem Ballometer mit einem Bleirohre, das in Verbindung mit der Luftleitung zum Ballometer stand, versehen.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden in einem Wasserbade der gewünschten Temperatur vorgewärmt, und wurden beim Versuche in einer kleinen, in einen anderen eis- oder wassergefüllten Behälter

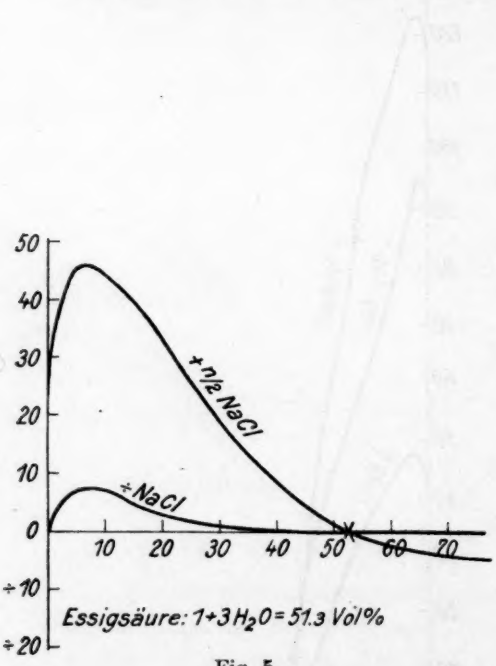

Fig. 5.

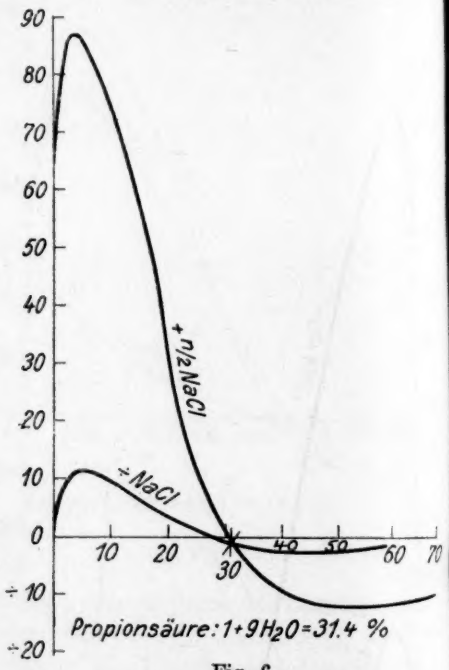

Fig. 6.

ruhenden Schale eingegossen. Dieser Behälter ruhte wieder auf einem paraffinbekleideten Gestelle. Auch der Zinkkasten war mittels lackbekleideten Holzklötzen von der Unterlage elektrisch isoliert.

Fig. 8 zeigt schematisch die angewendete Aufstellung, die übrigens nur rücksichtlich des Zinkkastens und des Thermometers von der in der zitierten Abhandlung benutzten (von C. Christiansen konstruierten) abweicht.

Die folgenden Details sollen kurz beschrieben werden: Das Rohr *a* geht zur Luftpumpe, *b* zum Quecksilbermanometer, wo der Druck abgelesen wird und zum Wassermanometer, der zur feineren Einstellung des Druckes benutzt wird. Bei *c* können Vorrichtungen zum Trocknen des Luftstromes oder Waschflaschen zur Sättigung desselben

mit Dämpfen eingeschoben werden. *d* ist der Druckregulator, der einfach in einem Kautschukrohre mit zwei Hoffmanns Klemmhähnen besteht. *Sk* ist der Schornstein des Ballometers, wodurch die abgespritzten Elektrizitätsträger entweichen. *Th* ist der Thermometer, *P*

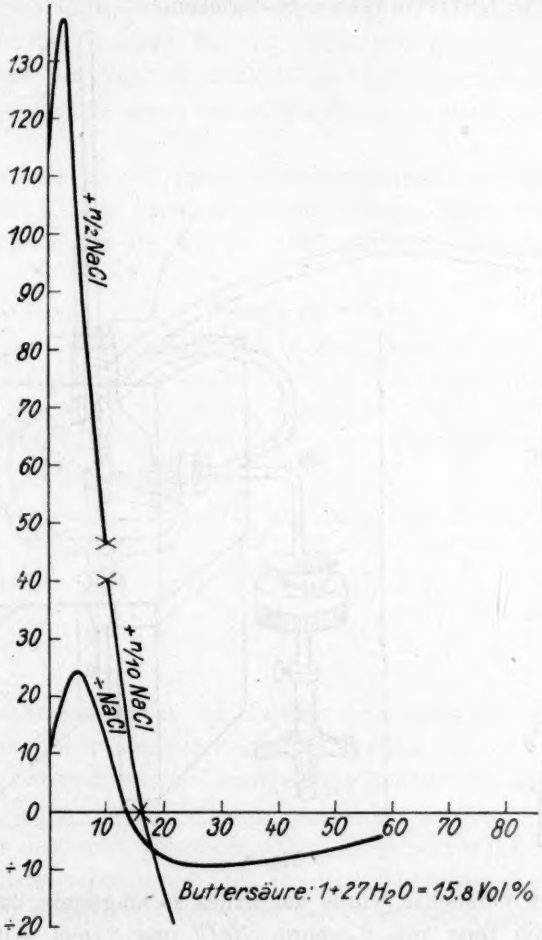

Fig. 7.

ist ein Platindraht, der die Platinplatte des Thermometers mit dem Quadrantenelektrometer verbindet. *Sp* ist das von Jenaglas dargestellte Spritzrohr.

Um den Ballometer von der Umgebung elektrisch zu isolieren, war derselbe mit Zinkkasten, Spritzrohre und Schale mit einem grossen Bauer aus perforierten Zinkplatten, wodurch der Thermometer und der

Schornstein frei hervorragen konnten, umgeben. Die zuführende Luftleitung, die auch durch diesen Bauer durchgehen musste, war an der Durchgangsstelle mittels Lack isoliert.

Der Quadrantenelektrometer und dessen Verbindungen waren wie früher von C. Christiansen[1]) beschrieben.

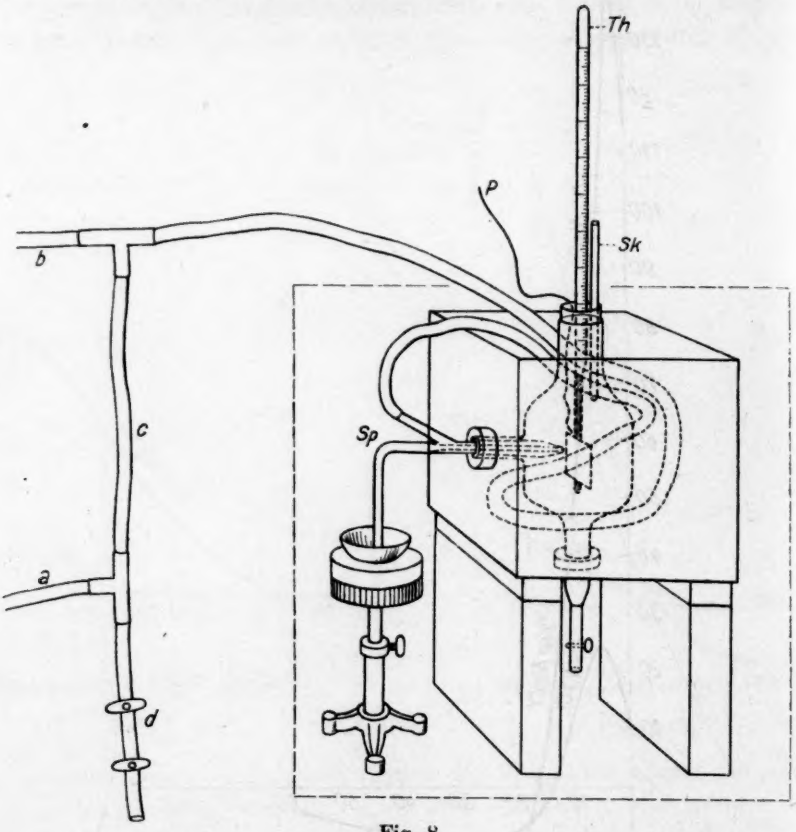

Fig. 8.

Bei allen Versuchen wurde der Druck so eingestellt, dass die „Kontrolle" (gleiche Teile von $^1/_{10}$-norm. *NaCl* und 2-mol. Alkohol) einen positven Ausschlag von 50 mm zeigte.

Der angewandte Druck variierte von 10—12 mm *Hg*.

Es geht aus dieser Beschreibung hervor, dass vollständig genaue Temperaturversuche nicht möglich waren, weil nur der Ballometer und die zu untersuchende Lösung, aber nicht das ganze Spritzrohr, bei der

[1]) Elektrizitätserregung beim Zerspritzen von Flüssigkeiten (Balloelektrizität). Ann. d. Phys. [4] **40**, 107 (1913).

gewünschten Temperatur gehalten werden konnte. Ferner war es unmöglich, mechanische Wärmeregulation zu verwenden, weil eine solche Vorrichtung die eminent wichtige elektrische Isolierung kompromittieren musste. Ausserdem spielt die Abkühlung der Lösung beim Spritzen eine sehr grosse Rolle, wie es aus der Tabelle 2 zu ersehen ist.

Es zeigte sich indessen bei den Versuchen, dass der Einfluss der Temperatur auf die Versuchsresultate ein sehr geringer ist, weshalb diese Fehlerquellen, so gross sie auch erscheinen, doch ganz ohne Belang sind.

In der Tabelle 1 sind variierende Konzentrationen von Äthylalkohol (1—70 Vol.-%) mit dem Salzgehalte $^1/_2$-norm. *NaCl* und bei variierenden Temperaturen (0, 15, 18, 18·5 und 29°) untersucht worden

Tabelle 1.

Äthylalkohol mit $^1/_2$-norm. *NaCl*.

Temperatur	Luftfeuchtigkeit	Vol-% Äthylalkohol										Interpolierter Neutralpunkt
		1%	4·9%	9·9%	19·8%	29·6%	39·5%	44·4%	49·3%	59·2%	69·1%	
0°	100%	42·8	64·3	70·4	57·1	32·6	8·7	0·5	— 4·6	—10·2	—13·3	44·8%
15	61 „	41·2	66·2	69·1	61·7	35·8	9·1	0·8	— 5·7	—12·7	—15·7	45 „
18	73 „	39·8	62·7	66·3	57·1	34·9	9·4	0·5	— 6·2	—13·3	—15·3	44·8 „
18·5°				65	56	33			— 6·5	—12·5	—14	
29	34 „	38	63	65	57	33·5	6	— 5	—13	—22·5	—26	42·2 „

Die Temperaturangaben der Tabelle 1 beziehen sich auf die Temperatur des eis- oder wassergefüllten Zinkkastens und auf die Temperatur der zu untersuchenden Lösungen vor Spritzen derselben. Die auf dem Thermometer des Ballometers selbst abgelesenen Temperaturen waren wegen den oben berührten Ursachen etwas davon verschieden: Bei den Zimmertemperaturen (15, 18 und 18·5°) war die Temperatur der gespritzten Lösung 12—16°; bei der Versuchstemperatur 29° (d. h. Wasser von 29° im Zinkkasten) war die Temperatur der gespritzten Lösung 22—25°. Wenn der Zinkkasten mit Eis gefüllt war, betrug die entsprechende Temperatur der gespritzten Lösung 1—3°.

Die angegebenen Konzentrationen des Alkoholes sind für das Lösungsvolumen des Salzes reduziert worden. Das Ausgangspräparat des Äthylalkohols wurde als 98% betrachtet (genau: 97·97%). Das Volumengewicht (mittels Ostwalds Pyknometer gemessen) war bei 15/4° 0·79984. Die Salzkonzentrationen sind auf das Totalvolumen bezogen.

Die Tabelle 1 zeigt, dass die Temperatur (ausgenommen einiger der Versuche bei 29°) keinen sicheren Einfluss (d. h. mehr als Versuchsfehlern zugeschrieben werden kann) auf die balloelektrische Elektrizitätsentwicklungen dieser Lösungen hat. Auch die Kontrolle zeigt denselben Ausschlag (50 mm) bei 0° und bei 29°.

Eine systematische Abweichung ist nur bei den Versuchen bei 29° erkenntlich, und zwar nur bei den höheren Alkoholkonzentrationen (40 Vol.-% und mehr), bei welchen sämtliche Ausschläge in negativer Richtung verschoben sind. Hierdurch entsteht auch eine Verschiebung des interpolierten balloelektrischen Neutralpunktes (letzte Kolonne). Es erschien wahrscheinlich, dass die sehr starke Verdampfung bei 29° für diese Abweichung verantwortlich war; es gebot sich daher eine Reihe Versuche anzustellen, um Klarheit darüber zu gewinnen, welchen Einfluss der Dampfgehalt der Luft auf die Resultate haben könnte.

Balloelektrische Versuche bei verschiedenen Dampfgehalten der durchströmenden Luft.

Es wurden fünf Versuchsreihen mit wechselnden Konzentrationen von Äthylalkohol und einem Salzgehalte von $^1/_2$-norm. *NaCl* ausgeführt. Es wurde 1. mittels Chlorcalcium getrocknete Luft, 2. gewöhnliche Zimmerluft (vom Feuchtigkeitsgrade 73%), 3. mit Wasserdampf gesättigte Luft, 4. mit dem Dampf der betreffenden Lösung gesättigte Luft, 5. mit Alkoholdampf gesättigte Luft bei den Versuchen angewendet. Bei allen Versuchen dauerte die Spritzung genau eine Minute, und die Temperatur wurde am Anfange und am Schlusse der Spritzung notiert. Nach jedem Versuche wartete man, bis die Temperatur wieder, was nach 10—20 Minuten geschah, die Zimmertemperatur erreicht hatte. Die Zimmertemperatur betrug bei den in der Tabelle 2 aufgezeichneten Versuchen 17—18°.

Die in der Tabelle 2 aufgeführten Temperaturen zeigen, dass fast immer ein ziemlich grosser Temperaturfall während dem Spritzen beobachtet wurde. Nur bei den Versuchen mit Alkoholdämpfen wurde bei den niederen Alkoholkonzentrationen ein Steigen der Temperatur notiert; Zeichen davon, dass eine Verdichtung des Alkoholdampfes im Spritzmomente stattgefunden hat. Die Temperaturänderungen sind am grössten bei den Versuchen mit trockener Luft, am geringsten bei den Versuchen mit Dämpfen derselben Lösung, wie man im voraus erwarten konnte.

Die Versuchsresultate mit trockener Luft erklären völlig die früher erwähnten Abweichungen bei 29° (Tabelle 1) als von der grossen Ver-

Tabelle 2.

Äthylalkohol + $^1/_2$-norm. *NaCl*.

Vol.-% Alkohol	trockene Luft		Zimmerluft		Die Luft geht durch eine Waschflasche mit: Wasser		Lösung		Alkohol	
	Ausschlag	Temperatur	Ausschlag	Temperatur	Ausschlag	Temperatur	Ausschlag	Temperatur	Ausschlag	Temperatur
1%	39·5	17—14·6°	39·8	17—16·5°	38·2	17·8–17·8°	41·2	17·1–17·1°	23·5	18·4—19·2°
4·9%	60	17—14·2	62·7	17—16·2	60·8	17·9—17·5	61·6	17·3—17·1	35	18·1—19·
9·9 „	60	17—13·8	66·3	17—16	63·5	17·8—17	63·7	17·4—17	42·5	17·8—18·4
19·8 „	57·5	17—13	57·1	17—15·2	55·5	17·4—16·2	52·9	17·6—16·9	33	17·8—17·8
29·6 „	32	17—12·2	34·9	17—14·7	33·5	17·6—15·6	31·1	17·6—16·7	18·5	18·1—17·3
39·5 „	1·5	17—11·5	9·4	17·8-14·2	11	17·9—15·2	10·3	17·2—16·2	4·3	17·8—16·7
44·4 „	— 8·2	17—11·5	0·5	17—13·9	2	17·3—14·9	2·2	17 —16	0	17 —16·2
49·3 „	— 17·3	17—11	— 6·2	17—13·5	— 4·5	17 —14·6	— 2	18 —17	— 4	17 —16·1
59·2 „	— 26·2	17—11	— 13·3	17—13·5	— 11	17 —14·2	— 7	17·7—16·5	— 5	17 —16·1
69·1 „	— 26·2	17—10·8	— 15·3	17—13·5	— 13·2	17·3—14	— 8	17·7—16·3	— 6·5	17 —16

dampfung in wasserarmer Luft abhängig. Die Abweichungen von den Versuchen mit gewöhnlicher Zimmerluft sind nämlich von derselben Grössenordnung, gehen in derselben Richtung und beginnen bei derselben Alkoholkonzentration (40%) wie die bei 29° (bei dem berechneten Feuchtigkeitsgrade 34%) beobachteten Abweichungen. Es ist somit wenigstens sehr wahrscheinlich, dass nicht die Temperatur als solche, sondern nur gewisse Änderungen der Lösung wegen der starken Verdampfung für den etwas abweichenden Neutralpunkt bei 29° (42·2% statt 44·8%) verantwortlich sind.

Es musste im voraus als wahrscheinlich betrachtet werden, dass Versuche, bei welchen die Luft im voraus mit den Dämpfen der betreffenden Lösungen gesättigt wurde, die theoretisch einwandfreisten waren, weil die Temperaturänderung und die Änderung der Lösung durch Verdampfen im Spritzmomente bei dieser Versuchsordnung minimal werden müsste. Eine solche Versuchsanordnung ist indessen prinzipiell unrichtig, weil man dabei eine neue Elektrizitätsquelle einführt. In der Waschflasche entsteht nämlich eine bedeutende Menge Elektrizität, verschieden nach der Art der Lösung, und eine gewisse Menge der Elektrizitätsträger werden mit den Dämpfen im schnellen Luftstrome (ca. 4 Liter in der Minute) zum Ballometer mitgeführt und wird die Resultate etwas fälschen.

Auch eine andere Fehlerquelle ist bei solchen Versuchen zugegen; die Isolation wird nämlich wegen der dampfgesättigten Luft weniger gut, so dass derselbe Ausschlag des Elektrometers jetzt eine grössere

Elektrizitätsentwicklung entspricht. Man muss daher die Versuche der drei letzten Kolonnen mit einigem Vorbehalte betrachten.

Ein Vergleich dieser Kolonnen zeigt als wesentlichstes Resultat, dass die Ausschläge um so kleiner werden, desto grösser die Totalmenge der Dämpfe der Luft werden. Diese ist ja nämlich grösser, je grösser die prozentische Menge des Alkoholdampfes ist. Dies Verhalten ist wahrscheinlich in der letzterwähnten Fehlerquelle begründet.

Um diese Fehlerquellen zu vermeiden, wurde eine Reihe von Neutralpunktbestimmungen bei 0° vorgenommen. Bei dieser Temperatur, wo die Dampftensionen sehr niedrig sind, konnte man hoffen, Resultate zu bekommen, die vom Dampfgehalte der Luft unabhängig waren.

Die Tabelle 3 und 4 enthalten Neutralpunktbestimmungen sowohl bei Zimmertemperatur, wie auch bei 0° unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie in der Tabelle 2.

Die Tabelle 3 gibt die direkten Bestimmungen, Tabelle 4 die von

Tabelle 3.

Äthylalkohol mit Natriumchlorid.

Konzentration	15°					0°				
	trockene Luft	Zimmerluft	Die Luft geht durch			trockene Luft	Zimmerluft	Die Luft geht durch		
			Wasser	Lösung	Alkohol			Wasser	Lösung	Alkohol
44·1% + 1/100-norm. *NaCl*	0	+ 2·2	+ 3·3	+ 3·8	+ 3	+ 2·4	+ 2·0	+ 1·5 †	+ 2	+ 1·6 †
49 „ + „ „	— 2·5	— 0·2	+ 1·5	+ 2	+ 2	0	0	0 †	0	+ 0 †
53·9 „ + „ „	— 4	— 2	— 0·8	+ 0·5	0	— 1·5				
58·8 „ + „ „			— 2·5	— 0·5	— 0·5					
39·2% + 1/10-norm. *NaCl*	+ 4·7					+ 10·2	+ 9·2	+ 6·0 †	+ 8·5	+ 6·0 †
44·1 „ + „ „	— 2·5	+ 3	+ 5·5	+ 6	+ 4·8	+ 3·8	+ 3·4	+ 1·5 †	+ 3·0	+ 2·0 †
49 „ + „ „	— 7·2	— 2·3	0	+ 1·8	+ 1	— 0·6	— 0·8	— 0·5 †	— 0·7	— 0·5 †
53·9 „ + „ „		— 5·8	— 5	— 1·1	— 1·6					
39·2% + 1/5-norm *NaCl*	+ 3·7	+ 10	+ 11·2	+ 11·2	+ 9·5	+ 10·5	+ 10	+ 10	+ 8·5	+ 9·2
44·1 „ + „ „	— 3·7	+ 1·8	+ 4·5	+ 4·8	+ 4	+ 3·8	+ 2·5	+ 3·3	+ 2	+ 3·3
49 „ + „ „	— 9	— 3·2	— 1	0	0	— 2·2	— 1·7	— 2	— 1·7	— 1
39·5% + 1/2-norm. *NaCl*	+ 1·5	+ 9·1	+ 11·8	+ 9·8	+ 4·3	+ 10	+ 8·5	+ 9·5	+ 7·5	+ 9
44·4 „ + „ „	— 8·2	+ 0·8	+ 2	+ 2·2	0	+ 2·2	+ 0·5	+ 2	+ 1	+ 2
46·4 „ + „ „		— 3		— 1		— 1	— 2	— 1	— 1·5	— 1
49·3 „ + „ „	— 17·3	— 5·7	— 4·5	— 2	— 4	— 4	— 4·5	— 3·7	— 3	— 4
34·8% + norm. *NaCl*	+ 9									
39·8 „ + „ „	— 8	+ 5·2	+ 9·5	+ 7	+ 5·5	+ 5	+ 4·5	+ 3·0 †	+ 3·2	+ 3·0 †
44·8 „ + „ „	— 16	— 4·5	— 1·5	— 0·3	— 0·5	— 3·5	— 3	— 1·2 †	— 2	— 2 †
49·7 „ + „ „	— 23	— 9·5	— 7	— 5	— 3	— 8	— 8	— 3·5 †		— 4 †

diesen Zahlen interpolierten Neutralpunkte. Die Zimmertemperatur betrug bei diesen Versuchen 15°, der Feuchtigkeitsgrad 80%.

Bei den Versuchen bei 0° war die Waschflasche mit Eis umgeben, ausgenommen der mit einem Kreuze bezeichneten Versuche, wo die Sättigung der Luft bei Zimmertemperatur geschah. Wegen der Abkühlung der Luft in der Nähe des eisgefüllten Ballometerkastens hat sich unzweifelhaft in diesen Fällen etwas Tau auf die Innenseite des Luftrohres angesetzt, und diese Resultate sind daher etwas niedriger als die anderen, was jedoch die Lage des Neutralpunktes nicht beeinflusst.

Wenn Salz nicht zugegen ist, ist eine genaue Bestimmung des Neutralpunktes unmöglich, weil die Kurve sehr flach ist (siehe Fig. 2), und Versuche mit salzfreien Lösungen sind daher nicht mitgenommen.

Tabelle 4.

Neutralpunkte des Äthylalkohols bei verschiedenen Salz-Konzentrationen.

Konz. *NaCl*	15°					0°				
	trockene Luft	Zimmerluft	Die Luft geht durch			trockene Luft	Zimmerluft	Die Luft geht durch		
			Wasser	Lösung	Alkohol			Wasser	Lösung	Alkohol
$^1/_{100}$-norm.	44·1%	48·6%	52·2%	52·9%	53·9%	49 %	49 %	49 %	49 %	49 %
$^1/_{10}$ „	42·4 „	46·8 „	49 „	52·1 „	50·9 „	48·3 „	48 „	47·7 „	48·1 „	48 „
$^1/_5$ „	41·7 „	45·9 „	48·1 „	49 „	49 „	47·2 „	47·1 „	47·2 „	46·7 „	47·8 „
$^1/_2$ „	40·3 „	44·8 „	45·9 „	45·8 „	44·4 „	45·8 „	44·8 „	45·7 „	45·2 „	45·7 „
norm.	37·4 „	42·4 „	44·1 „	44·7 „	44·4 „	42·7 „	42·4 „	43·4 „	42·8 „	42·7 „

Die Tabelle 4 erläutert, dass der Neutralpunkt des Äthylalkoholes mit wechselnden Konzentrationen Kochsalz bei 0° vom Dampfgehalte der Luft unabhängig ist. Dagegen zeigen die Versuche bei 15° Verschiedenheiten bei den verschiedenen Versuchsanordnungen. Die wichtigste Abweichung zeigte die Versuche der ersten Kolonne, indem sämtliche Neutralpunkte 4—5° im Verhältnis zu den Versuchen mit gewöhnlicher feuchter Zimmerluft verschoben sind. Dass die starke Wasserverdampfung während dem Spritzen die Schuld dieses Verhaltens trägt, ist unzweifelhaft, wenn auch der nähere Mechanismus dabei nicht ganz durchsichtig ist.

Für die Resultate der Versuche mit eingeschobener Waschflasche sind die früher erwähnten Fehlerquellen massgebend. Wurden z. B. so viele Elektrizitätserreger mit den Dämpfen mitgeführt, dass der Aus-

schlag mit 2 mm vergrössert wurde, dann würde die Verschiebung, wie aus den Zahlen der Tabelle 3 leicht ersichtlich ist, für niedrige Salzkonzentrationen viel grösser als für hohe sein, eben wie die Tabelle 4 zeigt. Bei der erwähnten Verschiebung (2 mm) würde der Neutralpunkt bei $^1/_{100}$-norm. *NaCl* von 48·6% bis zu 53·9% hinaufrücken; während derselbe für norm. *NaCl* wegen des grossen balloelektrischen Ausschlags bei dieser Salzkonzentration nur von 42·5 bis zu 43·5% sich ändern könnte.

Die Resultate dieses Abschnittes sind die folgenden: Beim Trocknen der Luft oder bei der Sättigung der Luft mit Wasserdämpfen, Dämpfen derselben Lösung oder Alkoholdämpfen werden gewisse Fehlerquellen eingeführt, die die Resultate der balloelektrischen Messungen fälschen können. Diese Fehlerquellen spielen doch bei 0° keine Rolle.

Versuche bei höherer Temperatur als Zimmertemperatur sind bei höheren Alkoholkonzentrationen wegen der grossen Verdampfung mit Fehlern behaftet.

Neutralpunktbestimmungen der übrigen Alkohole und der Fettsäuren bei 0° und bei Zimmertemperatur.

In der folgenden Tabelle 5 findet sich das Material der Neutralpunktbestimmungen für Methylalkohol und Propylalkohol bei 0° und

Tabelle 5.

Methylalkohol			Propylalkohol		
Vol.-%	balloelektrischer Ausschlag		Vol.-%	balloelektrischer Ausschlag	
	0°	19·1°		0°	17·3°
60%	−0·5	0	30%	+1	+3
70 „	−1·2	−2	40 „	−2·5	−0·5
80 „	−2	−2·2	50 „	−5	−1·8
90 „	−2	−2·8	30% + $^1/_{100}$-norm. *NaCl*	+5	+6·5
55% + $^1/_{100}$-norm. *NaCl*	+1	+0·7	35 „ + „ „ „	+0·2	+0·3
60 „ + „ „ „	−1	−0·5	40 „ + „ „ „	−2·5	−2·8
65 „ + „ „ „	−2		33 „ + $^1/_{10}$- „ „	+0·5	+2
50 „ + $^1/_{10}$- „ „	+3·7		35 „ + „ „ „	−2·5	−1
55 „ + „ „ „	+1	+1·1	32 „ + $^1/_5$- „ „	+1·3	+4·2
60 „ + „ „ „	−1·5	−2·4	35 „ + „ „ „	−4	−2·5
50 „ + $^1/_5$- „ „	+4·5		30·2% + $^1/_2$- „ „	+11	+7·5
55 „ + „ „ „	+0·8	+0·8	32·2 „ + „ „ „	+4·5	−0·7
60 „ + „ „ „	−2·2	−3·2	35·2 „ + „ „ „	−3·7	−9·7
50·3% + $^1/_2$- „ „	+5	+1·5			
55·4 „ + „ „ „	+0·5	−4			
60·4 „ + „ „ „	−3	−9			
50·7 „ + 1- „ „	+3·3	+0·5			
55·7 „ + „ „ „	−0·8	−5·5			
60·8 „ + „ „ „	−4·8	−13			

Zimmertemperatur. Die benutzten Präparate von Methylalkohol und Propylalkohol (Kahlbaum) wurden als wasserfrei betrachtet. Die Volumgewichte (mittels Ostwalds Pyknometer gemessen) betrugen bei 15/4° für Methylalkohol: 0·79638, für Propylalkohol: 0·80793.

Tabelle 6.

Neutralpunkte der Alkohole.

Konz. *NaCl*	Methylalkohol			Äthylalkohol			Propylalkohol		
	0°	Zimmertemp.		0°	Zimmertemp.		0°	Zimmertemp.	
		1916	1915		1916	1915		1916	1915
1/100-norm.	ca. 57%	ca. 57%	ca. 58%	49 %	48·6%	47·7%	35·4%	35·5%	35·3%
1/10- „	„	„	„ 57 „	48 „	46·8 „	47·5 „	33·3 „	34·3 „	34·2 „
1/5- „	56·8%	56 %	57 %	47·1 „	45·9 „	45·3 „	32·7 „	33·9 „	34
1/2- „	56·1 „	51·8 „	54 „	44·8 „	44·8 „	44·2 „	33·3 „	32	33·1 „
norm.	54·7 „	51·1 „	53·1 „	42·4 „	42·4 „	42·6 „			
Theorie	$1 + 2H_2O = 52{\cdot}8\%$			$1 + 4H_2O = 44{\cdot}6\%$			$1 + 8H_2O = 34{\cdot}1\%$		

Die Tabelle 6 enthält eine Zusammenfassung der interpolierten Neutralpunkte für alle drei Alkohole. Hier sind ausserdem die Resultate der entsprechenden Bestimmungen von 1915 aufgeführt worden, so dass man beurteilen kann, wie gross die Unterschiede bei weit verschiedenen Apparaten sein können. Diese Unterschiede betragen, wenn man von den ziemlich unsicheren Bestimmungen mit 1/100-norm. *NaCl* hinwegsieht, für Methylalkohol 0—2·2%, für Äthylalkohol 0·2—0·8%, für Propylalkohol 0·1—1·1%. Der mögliche Fehler ist bei Methylalkohol am grössten, weil die balloelektrischen Ausschläge in der Nähe des Neutralpunktes bei diesem Alkohole am geringsten sind. Innerhalb dieser Fehlergrenzen liegen für alle drei Alkohole die Differenzen zwischen den theoretischen Hydratkonzentrationen und den bei 1/2-norm. *NaCl* gefundenen Neutralpunkten.

Wenn diese Übereinstimmung keine zufällige, sondern in Hydratbildung oder in elektrischer Neutralisation in irgendeiner Weise begründet war, konnte man erwarten, dass Butylalkohol mit 16, Amylalkohol mit 32 mol.-Wasser balloelektrisch neutrale Komplexe bilden musste. Man kann aber für diese Stoffe den Neutralpunkt nicht verifizieren, weil sie nicht sehr löslich sind. C. Christiansen hat indessen gefunden, dass isomere aliphatische Verbindungen gewöhnlich dasselbe balloelektrische Verhalten zeigen, und ich habe daher versucht, ob nicht der tertiäre Butylalkohol, der in allen Verhältnissen mit Wasser misch-

bar ist, einen Neutralpunkt, der in der Nähe von 24·7% Alkohol (= 1 + 16 H_2O) lag, hätte. Dass diese Vermutung in der schönsten Weise mit der Wirklichkeit übereinstimmte, zeigt die folgende Tabelle 7.

Tabelle 7.

Trimethylcarbinol.

Konz. *NaCl*	0·3%	0·6%	1·25%	2·5%	5%	10%	20%	24%	25%	27%	30%	40%	Neutralpunkt
0	35	41	45	48	45	37	12				0	−1	ca. 30%
1/10-norm.	79	95	95	92	78	66	35		8	−4	−11		26·3%
1/2- „	94	117	123	120	104	97	42	6	−2		−36		24·75%

Das angewandte Präparat (Kahlbaum) schmelzte bei 21·7°; der vollkommen wasserfreie Trimethylcarbinol hat den Schmelzpunkt 25·5°; aus dieser Depression und aus der Schmelzwärme wurde ein Wassergehalt von 0·8% berechnet. Eine Korrektion für diese ist nicht vorgenommen worden, weil sie aus derselben Grösse wie die entgegengesetzte Korrektion für das Lösungsvolumen von 1/2-norm. *NaCl* war. Die Korrektion für 0·8% Wassergehalt würde für die ersten zwei Versuchsreihen (mit 0 und 1/10-norm. *NaCl*) nur höchstens 0·3% betragen.

In der folgenden Tabelle 8 findet sich das Material der Neutralpunktbestimmungen der Fettsäuren, und in der Tabelle 9 sind die inter-

Tabelle 8.

Essigsäure			Propionsäure			Buttersäure	
Vol.-%	balloelektrischer Ausschlag		Vol.-%	balloelektrischer Ausschlag		Vol.-%	balloelektr. Ausschl.
	0°	19·4°		0°	19°		30°
49·1%	0	+1	24·9%	+ 1·8	+1·8	11·6%	+17·5
58·8 „	−0·7	0	29·9 „	− 1·8	−1·5	13·5 „	+ 2
68·7 „	−0·7	−0·5	34·9 „		−3	15·4 „	− 5·8
49·1% + 1/100-n. *NaCl*	+1	+1	24·9% + 1/100-n. *NaCl*	+ 4	+3·5	17·4 „	−12
58·8 „ + „	−0·5	0	29·9 „ + „	− 2·4	−2	15·1% + 1/100-n. *NaCl*	+ 3
68·5 „ + „	−0·9	−1·2	24·9 „ + 1/10- „	+11·5		17 „ + „	− 6
53·9 „ + 1/10- „	+0·4	+0·5	29·9 „ + „	0	+0·1	11·3 „ + 1/10- „	+32·5
58·8 „ + „	−0·6	−0·3	34·9 „ + „	− 6	−5·2	13·2 „ + „	+20
53·9 „ + 1/5- „	+0·2	+0·5	29·9 „ + 1/5- „	+ 1	+0·5	(15·1 „) + „	+ 8
58·8 „ + „	−0·8	−1	34·9 „ + „	− 6·5	−6	(17 „) + „	− 3
49·3 „ + 1/2- „	+1	+0·3	25·1 „ + 1/2- „	+15·5		18·8 „ + „	− 9·5
54·4 „ + „	−0·9	−1·5	30·2 „ + „	− 0·2	+0·3	20·7 „ + „	−15
44·8 „ + norm. *NaCl*	+2·5	+2	33·2 „ + „		−5·2	13·2 „ + 1/5- „	+18·5
49·8 „ + „	−0·2	−1	25·3 „ + norm. *NaCl*	+12·5	+9·5	(15·1 „) + „	+ 3
			30·3 „ + „	− 5·5	−4·2	(17 „) + „	− 2

polierten Neutralpunkte sowohl von 1916 wie von 1915 (früher veröffentlichte) zusammengefasst worden. Die Konzentrationen sind für den folgenden Wassergehalt der Fettsäuren (Kahlbaums Präparate) reduziert worden. Die Essigsäure betrug 98·2%, die Propionsäure 99·7%, die Buttersäure 94·1%. Ausserdem wurde für die Salzkonzentration $^1/_2$-norm. und norm. *NaCl* Reduktion für das Lösungsvolumen des Salzes vorgenommen. Die Buttersäure war in der Nähe des Neutralpunktes bei 0° oder bei den höheren Salzkonzentrationen nicht löslich. Sie wurde daher bei 30° untersucht. Eine Parenthese bedeutet, dass die betreffende Lösung nicht ganz klar war.

Tabelle 9.

Konz. *NaCl*	Essigsäure			Propionsäure			Buttersäure	
	0°	Zimmertemperatur		0°	Zimmertemp.		30°	Zimmertemp.
		1916	1915		1916	1915		1915
$^1/_{100}$-n.	ca. 56%	ca. 59%	ca. 58%	27·6%	28·1%	c. 29%	15·9%	14·8%
$^1/_{10}$ „	„ 56 „	„ 57 „	„ 58 „	29·9 „	30 „	31 „	16·5 „	15·6 „
$^1/_5$ „	54·9%	55·6%	55·9%	30·6 „	30·3 „	31 „	16·2 „	16·9 „
$^1/_2$ „	52 „	50·3 „	53·4 „	30 „	30·4 „	31 „		
norm.	49·4 „	48·1 „	50·1 „	28·9 „	28·9 „	29·3 „		
Theorie	$1+3H_2O = 51·3\%$			$1+9H_2O = 31·4\%$			$1+27H_2O = 15·8\%$	

Das Resultat der sämtlichen Temperaturversuche ist, dass Temperaturänderung von 0—20° (für Buttersäure von 20—30°) auf die Lage der Neutralpunkte keinen deutlichen Einfluss hat, indem die Differenzen nicht grösser als die Versuchsfehler sind.

In der Tabelle 10 sind endlich sämtliche Neutralpunkte bei sämtlichen Salzkonzentrationen bei 0° und Zimmertemperatur zusammengefasst worden. Die Neutralpunkte bei salzfreier Lösung sind wegen der grossen Unsicherheit solcher Bestimmungen nicht mitgenommen. Die Zahlen für Zimmertemperatur sind (ausgenommen Buttersäure und Trimethylcarbinol) Mittelzahlen früherer und späterer Bestimmungen (aus den Tabellen 6 und 9). Die Konzentrationen sind teils in Vol.-% der früher definierten Bedeutung, teils in Molarbrüche und Molarprozente angegeben. Bei Molarbrüchen ist hier das Verhältnis zwischen 1 Mol. Alkohol oder Fettsäure und die in der Lösung sich findende Anzahl Wassermolekülen gemeint.

Der Zusammenhang mit den mehrmals erwähnten Quotientreihen (letzte Reihe der Tabelle 10) ist, trotz des Einflusses des Salzgehaltes

Tabelle 10.

		Methylalkohol			Äthylalkohol			Propylalkohol		
		Vol.-%	Mol.-Bruch	Mol.-%	Vol.-%	Mol.-Bruch	Mol.-%	Vol.-%	Mol.-Bruch	Mol.-%
$^1/_{100}$-norm. *NaCl*	0°	57	1 : 1·7	37·3	49	1 : 3·4	22·7	35·4	1 : 7·5	11·7
	20	57·5	1 : 1·7	37·8	48·1	1 : 3·5	22·2	35·4	1 : 7·5	11·7
$^1/_{10}$- „	0	57	1 : 1·7	37·3	48	1 : 3·5	22·1	33·3	1 : 8·3	10·8
	20	57	1 : 1·7	37·3	47·1	1 : 3·6	21·5	34·2	1 : 8	11·1
$^1/_5$- „	0	56·3	1 : 1·7	36·7	47·1	1 : 3·6	21·5	32·7	1 : 8·5	10·5
	20	56·5	1 : 1·7	36·8	45·6	1 : 3·8	20·6	34	1 : 8	11·1
$^1/_2$- „	0	56·1	1 : 1·8	36·4	44·8	1 : 4	20·2	33·3	1 : 8·3	10·8
	20	52·9	1 : 2	33·5	44·5	1 : 4	20	32·6	1 : 8·6	10·5
1- „	0	54·7	1 : 2	35·1	42·4	1 : 4·3	18·7			
	20	52·1	1 : 2·1	32·8	42·5	1 : 4·3	18·7			
Theorie		52·8	1 : 2	33·3	44·6	1 : 4	20	34·1	1 : 8	11·1

für sämtliche Stoffe, unzweifelhaft. Der Einfluss des Salzgehaltes ist übrigens für die meisten der untersuchten Stoffe nicht sehr gross: für Buttersäure, Propionsäure, Trimethylcarbinol und Propylalkohol ist derselbe immer weniger als 3%; nur für Essigsäure, Äthylalkohol und Methylalkohol kann er bis zu 7% betragen. Die den steigenden Salzkonzentrationen entsprechenden Variationen der Molbrüche betragen: für Methylalkohol 1 : 1·7 bis 1 : 2·1 (Theorie 1 : 2), für Äthylalkohol 1 : 3·4 bis 1 : 4·3 (Theorie 1 : 4), für Propylalkohol 1 : 7·5 bis 1 : 8·6 (Theorie 1 : 8), für Trimethylcarbinol 1 : 15 bis 1 : 16 (Theorie 1 : 16), für Essigsäure 1 : 2·2 bis 1 : 3·3 (Theorie 1 : 3), für Propionsäure 1 : 10·8 bis 1 : 9·3 (Theorie 1 : 9), für Buttersäure 1 : 25 bis 1 : 29 (Theorie 1 : 27).

Was die tiefere Ursache des Einflusses des Salzes auf die Lage des Neutralpunktes — eventuell auf die Komplexbildung — betrifft, ist diese vorläufig ganz unsicher. Es könnten verschiedene Momente in Betracht kommen, teils eine Einwirkung der Ionen auf die Assoziation der Alkoholmoleküle, teils eine Bindung zwischen Ionen und Hydratkomplexe (es ist ja bekannt, dass Ionen sowohl Wassermoleküle wie auch Alkoholmoleküle binden können). Endlich kommt bei grösseren Salzkonzentrationen eine Korrektion wegen der Wasserbindung des undissoziierten Salzes in Betracht.

Die vorliegende Abhandlung bezweckt indessen nicht weitere Argumente für die Hydrattheorie, sondern nur ein notwendiges Versuchsmaterial zu geben.

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Trimethylcarbinol			Essigsäure			Propionsäure			Buttersäure		
Vol.-%	Mol.-Bruch	Mol.-%	Vol.-%	Mol.-Bruch	Mol.-%	Vol.-%	Mol.-Bruch	Mol.-%	Vol.-%	Mol.-Bruch	Mol.-%
			56	1 : 2·5	28·7	27·6	1 : 10·8	8·4			
			58·5	1 : 2·2	30·9	28·6	1 : 10·3	8·9	14·8	1 : 29	3·3
			56	1 : 2·5	28·7	29·9	1 : 9·7	9·4			
26·3	1 : 15	6·3	57·5	1 : 2·3	30·1	30·5	1 : 9·4	9·6	15·6	1 : 27	3·5
			54·9	1 : 2·6	27·8	30·6	1 : 9·4	9·6			
			55·8	1 : 2·5	28·6	30·7	1 : 9·3	9·7	16·9	1 : 25	3·9
			52	1 : 2·9	25·7	30	1 : 9·6	9·4			
24·7	1 : 16	5·9	51·9	1 : 2·9	25·5	30·7	1 : 9·3	9·7			
			49·4	1 : 3·2	23·6	28·9	1 : 10·1	9			
			49·1	1 : 3·3	23·5	29·1	1 : 10	9·1			
24·7	1 : 16	5·9	51·3	1 . 3	25	31·4	1 : 9	10	15·8	1 : 27	3·6

Theoretische Bemerkungen.

Man könnte fragen: Warum kann man eben bei dieser Methode Zeichen solcher Regelmässigkeiten finden, die bei keiner anderen physikalisch-chemischen Methode auftreten?

Die Antwort ist diese: Die balloelektrische Methode zeigt im Gegensatz zu anderen Methoden die Differenz zweier Eigenschaften — nämlich positiver und negativer Elektrizitätsentwicklung. C. Christiansen hat (nicht veröffentlichte Untersuchung) einen Kondensatorballometer konstruiert, mittels welchem man sowohl die positive, wie die negative Elektrizitätsentwicklung messen kann. Es hat sich bei dieser Methode gezeigt, dass die balloelektrischen Neutralpunkte keine absolute Nullpunkte sind, sondern dass bei diesem Punkte gleich grosse Mengen von positiver und negativer Elektrizität entwickelt werden. Auch der absolute Alkohol entwickelt gleich grosse Mengen positiver und negativer Elektrizität. Wenn man die positive oder die negative Elektrizitätsentwicklung jede für sich aufzeichnet, bekommt man kontinuierliche Kurven ohne nur eine Andeutung charakteristischer Punkte.

Die balloelektrische Methode ist zwar theoretisch nicht aufgeklärt. Dasselbe kann man aber von vielen der übrigen physikalisch-chemischen Methoden sagen. Sobald es sich um konzentrierte Lösungen assoziierter Stoffe handelt, sind die Verhältnisse sehr verwickelt, und die genaue Erklärung des ganzen Verlaufs der Eigenschaftskurven ist noch nicht gegeben. Betrachten wir z. B. die Dampfspannungskurven

bei 20° (Konowalow)[1]). Dieselben sind für die meisten der hier in Frage kommenden Stoffe positiv, nur Methylalkohol und Ameisensäure zeigen negative Totaldampfspannungskurven, und nur die Kurve der Ameisensäure hat ein Minimum. Ob Diskontinuitäten der Kurven bei den von mir aufgestellten Hydratkonzentrationen vorhanden sind oder nicht, weiss man nicht, weil Konowalow nur vier Punkte der Kurven experimentell gefunden hat. Dass die Kurve positiv ist, bedeutet wahrscheinlich[2]), dass die assoziierten Stoffe bei Mischung miteinander dissoziieren; eine negative Dampfspannungskurve bedeutet dagegen, dass die Komponenten miteinander kombinieren; ist endlich sowohl Assoziation wie Kombination vorhanden (wie bei Mischungen von Alkoholen oder Fettsäuren mit Wasser), kann man nicht im voraus sagen, ob die Kurve positiv oder negativ sein wird. Es scheint somit hoffnungslos zu sein, in den Dampfdruckkurven Zeichen einer Hydratbildung finden zu wollen. Nur für einen Stoff, nämlich die Ameisensäure, die ein Minimum der Dampfdruckkurve bei ca. 70% hat, konnte man erwarten, dass dies Minimum einem Hydrate von 1-mol. Ameisensäure + 1-mol. Wasser entsprechen wollte (= 68 Vol.-% Ameisensäure). Dies stimmt sehr gut mit der Quotientenreihe 3^n für die Fettsäuren überein, indem das erste Glied dieser Reihe nur 1 sein kann. Das balloelektrische Verhalten der Ameisensäure ist indessen in dieser Abhandlung nicht erwähnt worden. Früher veröffentlichte Versuche haben nämlich gezeigt, dass die balloelektrische Elektrizitätsentwicklungen dieser Säure, selbst bei hohen Salzkonzentrationen so gering sind, dass man den Neutralpunkt nicht mit Genauigkeit bestimmen kann. Die Lösungen der Ameisensäure sind indessen balloelektrisch neutral auf einer Strecke von 50 bis 75 Vol.-%, welches jedenfalls mit dem erwähnten Hydrate $1 + 1 H_2O$ gut übereinstimmt.

Diese Bemerkungen sollen nur zeigen, dass die aufgestellten Hydratreihen kaum unwahrscheinlich sind. In einer späteren Abhandlung hoffe ich zeigen zu können, dass man auch bei chemischen Methoden Stütze für diese Arbeitshypothese finden kann.

Meinem Vater, Prof. C. Christiansen, bin ich herzlichen Dank für seine Hilfe und sein Interesse während der Ausarbeitung dieser Abhandlung schuldig.

[1]) Ann. d. Phys. u. Chem. **14**, 34 (1881).
[2]) Zawidsky, Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 128 (1900).

Über das Verhältnis der Wärmekapazität zur Entropie.

Von

Vladimir Njegovan.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 12. 16.)

Durch gewisse Überlegungen bin ich zu dem Schlusse gekommen, dass die Wärmekapazität dem absoluten Werte der Entropie proportional sein muss, folglich müssen auch die Änderungen einer Grösse den Änderungen der anderen Grösse entsprechen. Ich habe nicht die Absicht, den Gedankengang, der mich dazu führte, hier jetzt zu entwickeln, ich will nur versuchen, die obige Behauptung durch Zahlen zu unterstützen. Da aber die Wärmekapazitäten bzw. die Entropien bei Gasen am gründlichsten durchforscht sind, so will ich mich hier vorläufig nur auf diese Stoffe beschränken.

Betrachten wir zuerst die Wärmekapazität der Gase. Sie ist proportional der Masse in g (n) und der spezifischen Wärme (c):

$$K = n.c. \tag{1}$$

Beide von diesen Faktoren (n und c) sind veränderlich. Während sich n unbegrenzt durch Zuführen oder Abführen der Masse ändern kann, ist die spezifische Wärme c eines und desselben Stoffes in verhältnismässig kleinem Masse veränderlich. Die spezifische Wärme ist abhängig von der Temperatur und von dem Druck (Volumen). Wir können allgemein schreiben:

$$c = f(T, p) \tag{2}$$

und

$$c = \varphi(T, v), \tag{3}$$

so dass unsere obige Formel jetzt die Form hat:

$$K = n.f(T, p) \tag{4}$$

oder

$$K = n.\varphi(T, v). \tag{5}$$

Aus den Formeln (4) und (5) ersehen wir, dass die Kapazität einerseits direkt von der Masse abhängig ist, während sie andererseits nur einer Funktion der Temperatur, des Druckes bzw. des Volumens proportional ist, wobei natürlich f und φ für verschiedene Stoffe verschiedene Werte haben.

Alle diese Änderungen der Wärmekapazität werden durch direkte experimentelle Messungen beobachtet. Die Abhängigkeit der Wärmekapazität von der Masse ist uns selbstverständlich und augenscheinlich. Die Änderungen dagegen, welche die Temperatur, der Druck oder das Volumen hervorrufen, sind weniger auffallend und experimentell schwer nachweisbar, so dass es kein Wunder ist, wenn wir die spezifische Wärme als eine konstante Grösse betrachten. Durch solche Auffassung erscheinen uns viele physikalische Prozesse klarer und verständlicher und die Rechnungen mit der spezifischen Wärme werden einfacher. Das gilt besonders dann, wenn die Temperatur-, Druck- und Volumintervalle nicht zu gross sind. Mit anderen Worten: wir haben zwei Änderungsarten der Wärmekapazität — eine auffallende und eine fast verschwindende. Erst in neuster Zeit wurde dieser zweiten Änderungsart der Wärmekapazität eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt (Nernst).

Unter der spezifischen Wärme der Gase wollen wir nur die sogenannte wahre spezifische Wärme im Sinne Clausius' verstehen. Erwärmen wir nämlich das Gas unter konstantem Drucke, so zerfällt die zugeführte Wärmemenge (dQ) in drei Teile: 1. die Zunahme der kinetischen Energie oder den Teil, der die Temperaturerhöhung bewirkt hat (dW); 2. die innere Arbeit (dP) und 3. die äussere Arbeit (dL):

$$dQ = dW + dP + dL.$$

Um aber unsere Betrachtungen zu vereinfachen, eliminieren wir den Addend dL, indem wir die Erwärmung bei konstantem Volumen durchführen. Wir bekommen:

$$dQ = dW + dP.$$

Nach Clausius verschwindet bei Gasen der Addend dP. Somit wäre die wahre spezifische Wärme dW/dT fast identisch mit c_v. Nach Clausius ist die wahre spezifische Wärme absolut konstant und von der Temperatur unabhängig. Die tatsächliche Zunahme der c_v müssten wir entweder der Existenz des Addendes dP zuschreiben oder ist dW/dT nicht absolut konstant.

Wir gehen jetzt zu der Betrachtung der Entropie der Gase über. Die Thermodynamik gibt uns für n g eines Gases folgenden Ausdruck:

$$S = n(c_v \ln T + R/m \ln v + \text{const.}), \qquad (6)$$

wo die verschiedenen Buchstaben ihre bekannte Bedeutung haben.

Für die Entropieänderung der Masseneinheit eines Gases durch die Temperatur bei konstantem Volumen reduziert sich obige Gleichung auf:

$$s = c_v \ln T + \text{const.} \qquad (7)$$

Aus dieser Gleichung ersieht man deutlich, dass die Entropie bei der Temperaturerhöhung wächst. Besonders auffallend ist das in den sogenannten Entropie- oder ST-Diagrammen, welche in der technischen Thermodynamik sehr viel verwendet werden. Da es sich aber in der heutigen Thermodynamik nicht um die Entropie selbst, sondern um die Entropieänderungen handelt, nimmt man bei den graphischen Darstellungen den Wert der Entropie bei 0° gleich Null, und betrachtet den Entropiezuwachs von 0° aufwärts ohne Rücksicht auf ihre absolute Grösse, wie das aus der Fig. 1 ersichtlich ist. Das ist das Bild, durch welches in der technischen Thermodynamik die Erwärmung von einem Kilogramm Wasser unter erhöhtem Drucke dargestellt wird, wobei die spezifische Wärme ungefähr den Wert Eins hat. Der Entropiezuwachs wird also durch die logarithmische Kurve dargestellt.

Wir wollen jetzt etwas eingehender die Eigenschaften dieser Kurve prüfen. Nehmen wir den einfachsten Fall, wo c_v gleich Eins ist, und die Integrationskonstante den Wert Null annimmt. Die Gleichung wird dann lauten:

$$s = \ln T. \tag{8}$$

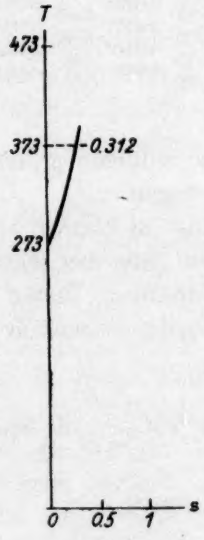

Fig. 1.

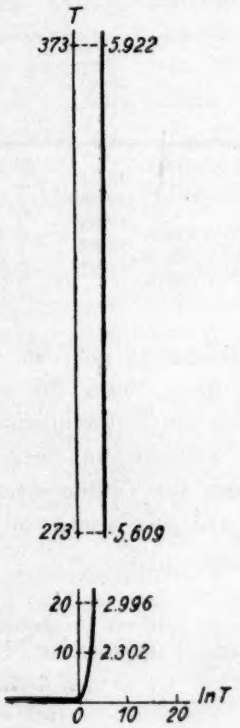

Fig. 2.

Übertragen wir die Werte für s auf die Abszisse und die Werte für T auf die Ordinate, so bekommen wir vorstehende Fig. 2. Diese Kurve wird uns in richtiger und nicht verzogener Form nur dann erscheinen, wenn die Einheiten auf beiden Achsen gleich gross gewählt werden, dann erst wird uns s das richtige Bild des Logarithmus von T zeigen.

Für $T = 0$ wird $s = -\infty$, für $T = 1$ ist $s = 0$ und für T grösser als 1 wächst s im Anfang schnell, bis die Kurve für höhere T-Werte schon sehr steil steigt, so dass sie kaum von einer Parallele zur Ordinatenachse zu unterscheiden ist. (In der Zeichnung ist ein grosser Teil der Kurve aus Raummangel fortgelassen.)

Uns werden die Eigenschaften dieser Kurve für niedrige Temperaturen momentan nicht interessieren, wir wollen unsere Aufmerksamkeit nur den höheren Temperaturen widmen.

In den logarithmischen Tafeln können wir für jedes T den Wert für s finden, und auch den prozentualen Zuwachs von s für eine Temperaturerhöhung von 1° berechnen. In der Tabelle 1 sind einige solche

Tabelle 1.

$t°$	$T°$	$\ln T$	%[1]	α	H_2		N_2, O_2, HCl, CO		H_2O		CO_2, SO_2	
					c_v	%[1]	c_v	%[1]	c_v	%[1]	c_v	%[1]
0	273	5·60947	0·054	0° 12′ 35″	4·75	0·006	4·90	0·006	5·93	0·007	6·80	0·089
100	373	5·92158	0·035	0 9 5	4·78	0·024	4·93	0·024	5·97	0·038	7·43	0·069
300	573	6·35089	0·023	0 6 0	5·02	0·018	5·17	0·017	6·45	0·037	8·53	0·050
500	773	6·65028	0·013	0 4 25	5·20	0·016	5·35	0·010	6·95	0·030	9·43	0·023
1200	1473	7·29500	0·007	0 2 20	5·8	0·014	5·75	0·009	8·6	0·043	11·1	0·004
2000	2273	7·72876		0 1 35	6·5		6·22		12·1		11·5	

Werte gleichzeitig mit den entsprechenden mittleren prozentualen Zuwächsen der c_v-Werte für ein Mol[2]) eingetragen.

Durch die Differentiation der Gleichung (8) können wir auch den Winkel, welchen die Tangente auf jedem Orte der logarithmischen Kurve mit der Ordinatenachse bildet, berechnen. Dieser Winkel (α), welcher sich sehr wenig von Null unterscheidet, ist auch in der Tabelle eingetragen.

---

[1]) % = mittlerer prozentualer Zuwachs für $\Delta T = 1$. Er wurde nach folgendem Beispiel ausgerechnet:

$$\frac{100\,(5{\cdot}20 - 5{\cdot}02) : 200}{(5{\cdot}20 + 5{\cdot}02) : 2} = 0{\cdot}018\ \%$$

[2]) Nernst, Theoret. Chemie, VII. Aufl., 1913, S. 267.

Es entsteht jetzt die Frage, wie wirkt auf den prozentualen Zuwachs von s der Faktor c_v? Versuchen wir, aus der Gleichung:

$$s = c_v \ln T \tag{9}$$

diesen Zuwachs zu berechnen, so werden wir dieselben Zahlen wie bei (8) bekommen. Einen gewissen Einfluss hat der Faktor c_v auf den Winkel α, aber das hat für uns keine weitere Bedeutung.

Auf diesen prozentualen Entropiezuwachs hat aber die Integrationskonstante [Gleichung (7)] einen Einfluss, welchen wir nicht ausser Betracht lassen dürfen. Diese Konstante kann natürlich auf den absoluten Entropiezuwachs keine Wirkung haben, dagegen wird der relative Zuwachs um so kleiner, je grösser diese Integrationskonstante ist.

Wir sehen schon aus den bisherigen Betrachtungen, dass der Entropiezuwachs bei Erwärmung unter konstantem Volumen (Druck) sich ungefähr in denselben Dimensionen, wie der entsprechende Zuwachs der c_v-Werte, bewegt. Bei den graphischen Darstellungen in den Entropiediagrammen scheint uns dieser Zuwachs bedeutend zu sein, weil wir der Übersichtlichkeit wegen die Entropieeinheiten hundert und mehrere hundert Male grösser als die Temperatureinheiten wählen. Dabei ist der absolute Wert der Entropie natürlich nicht in den Diagrammen zur Darstellung gebracht, so dass wir uns daraus keine Vorstellung über die relative Entropieänderung bei Temperaturwechsel bilden können.

Ziehen wir in der Fig. 2 durch den Punkt 5·609 die Ordinatenachse, so bekommen wir die Fig. 1 in unverzogener Form.

Wir dürfen aber nicht vergessen, dass der c_v-Wert nicht konstant ist — er wächst gewöhnlich mit der Temperatur. Es wird somit auch der Entropiezuwachs etwas grösser sein als wenn c_v ganz konstant wäre.

Ohne Integrationskonstante müsste notwendig der Entropiezuwachs grösser sein als der Zuwachs der spezifischen Wärme, da sich hier der Faktor $\ln T$ geltend macht. Durch die Integrationskonstante wird aber der tatsächliche relative Entropiezuwachs verringert, indem die Wirkung des Faktors $\ln T$ teilweise paralisiert wird. Es entsteht also die Frage, ob dieser Einfluss der Integrationskonstante so gross ist, dass die beiden Zuwächse sich parallel ändern, oder mit anderen Worten, ob die Entropie bei allen Temperaturen proportional der spezifischen Wärme verläuft. Um diese Frage zu lösen, wollen wir versuchen für einige Gase auf Grund des vorhandenen experimentellen Materials die absoluten Werte der Entropien in ihrer Abhängigkeit von

der Temperatur und dem Drucke (Volumen) zu berechnen und die so erhaltenen Werte mit den experimentell beobachteten Werten der Wärmekapazitäten vergleichen.

Das Nernstsche Wärmetheorem gibt uns die Mittel, diese Rechnungen durchzuführen[1]).

Für ein Mol eines homogenen kondensierten Körpers gibt uns die klassische Thermodynamik den bekannten Ausdruck:

$$S = \int \frac{C_p dT}{T}, \tag{10}$$

wo C_p die molare spezifische Wärme bei konstantem Drucke bedeutet und die Integration bei konstantem Drucke auszuführen ist.

Die obere Grenze des Integrals ist T, während für die untere Grenze das Nernstsche Theorem den absoluten Nullwert verlangt, so dass die Entropiegleichung jetzt lautet:

$$S = \int_0^T \frac{C_p dT}{T}. \tag{11}$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass sowohl die Entropie wie auch die C_p bei kondensierten homogenen Stoffen für $T = 0$ verschwinden, diese Werte also mit sinkender Temperatur gegen Null konvergieren.

Betrachten wir jetzt eine Aggregatzustandsänderung, z. B. die Verdampfung einer Flüssigkeit. Für das Gleichgewicht beider Phasen, welche sich gegenseitig berühren, gibt uns die Thermodynamik den folgenden Ausdruck, wo die Dampfphase mit einem Striche bezeichnet ist:

$$U' - U - T(S' - S) + p(V' - V) = 0.$$

Hier ist der Ausdruck $U' - U + p(V' - V)$ gleich der Umwandlungswärme:

$$r = T(S' - S). \tag{12}$$

Für die Entropie eines Moles eines homogenen idealen Gases haben wir den bekannten Ausdruck:

$$S = C_p \ln T - R \ln p + k, \tag{13}$$

wo k die „chemische Konstante" ist, welche den absoluten Wert der Entropie bestimmt. Diese Konstante hat nach Nernst einen ganz bestimmten Wert, welcher für alle physikalisch-chemischen Eigenschaften des Gases charakteristisch ist.

Für die Berechnung von k eignet sich am besten die Bestimmung der Dampfspannung. Für das Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit

[1]) Max Planck, Über neuere thermodynamische Theorien. S. 18.

und ihres Dampfes gibt uns die Gleichung (12) in Verbindung mit (11) und (13) den Ausdruck:

$$r - T\left(C_p' \ln T - R \ln p + k - \int_0^T \frac{C_p\, dT}{T}\right) = 0 \qquad (14)$$

oder:
$$\ln p = -\frac{r}{RT} + \frac{1}{R}\int \frac{C_p' - C_p}{T}\, dT + \frac{k}{R}. \qquad (15)$$

Setzen wir für $R = 1{\cdot}985$, für $(C_p' - C_p)\, dT = dr$ und gehen wir auf die Briggschen Logarithmen über, so erhalten wir:

$$\log p = -\frac{r}{4{\cdot}571\, T} + \frac{1}{4{\cdot}571}\int_0^T \frac{dr}{T} + \mathfrak{C}, \qquad (16)$$

wo:
$$\mathfrak{C} = \frac{k}{2{\cdot}3026\, R} = \frac{k}{4{\cdot}571} \qquad (17)$$

die sogenannte Dampfdruckkonstante ist.

Nernst hat für viele Gase diese Konstante berechnet[1]). Diese Berechnung ist ziemlich kompliziert, da die Abhängigkeit oder Umwandlungswärme bzw. der spezifischen Wärmen von der Temperatur in Betracht gezogen werden muss. Weiter wird vorausgesetzt, dass für den Dampf die Gesetze der idealen Gase gelten, was nicht ganz den Tatsachen entspricht.

Uns interessiert in erster Linie der numerische Wert der Konstante k und der Konstante a in dem anderen Ausdrucke für die Entropie eines idealen Gases:

$$S = C_v \ln T + R \ln v + a. \qquad (18)$$

Setzen wir für $v = RT/p$, so erhalten wir:

$$S = C_p \ln T - R \ln p + k, \qquad (19)$$

wo:
$$k = R \ln R + a \qquad (20)$$

ist. Führen wir in die Gleichungen (13) und (18) die Briggschen Logarithmen ein und die Konstanten k und a drücken wir durch die Konstante $\mathfrak{C}$ aus, so erhalten wir:

$$S = 2{\cdot}3026\, C_p \log T - 2{\cdot}3026\, R \log p + 2{\cdot}3026\, R\mathfrak{C}, \qquad (13')$$

$$S = 2{\cdot}3026\, C_v \log T + 2{\cdot}3026\, R \log v + 2{\cdot}3026\, R(\mathfrak{C} - \log R). \qquad (18')$$

Diese beiden Ausdrücke für S müssen identisch sein. Wenn wir sie ausgleichen, umwandeln und abkürzen, bekommen wir $pv = RT$.

[1]) Nernst, Theoret. Chemie, VII. Aufl., 1913, S. 742; Schüle, Technische Thermodynamik, II. Bd., II. Aufl., 1914, S. 96; Pollitzer, Die Berechnung der chemischen Affinitäten mit dem Nernstschen Wärmetheorem, 1912, S. 48.

Wir haben aber noch nicht festgestellt, in welchen Einheiten der Druck und das Volumen ausgedrückt werden sollen. Die $\mathfrak{C}$-Werte wurden ausgerechnet für p in Atmosphären, T in absoluten Graden und R in Kalorien. Für ein Mol eines idealen Gases erhalten wir für eine Atmosphäre und 273 abs.

$$v = 1{\cdot}985 \,.\, 273 = 541{\cdot}905.$$

Drücken wir das Volumen in Litern aus, so bekommen wir:

$$v = \frac{541{\cdot}905}{22{\cdot}412} = 24{\cdot}179 v_l, \tag{21}$$

wo uns v_l die Anzahl der Liter bedeutet. Das ist nichts anderes als Umrechnung der Literatmosphären in Kalorien. Setzen wir den Wert (21) in (18′), so bekommen wir:

$$S = 2{\cdot}3026\, C_v \log T + 4{\cdot}571 \log v_l + 4{\cdot}571 \log 24{\cdot}179 + 4{\cdot}571\,(\mathfrak{C} - \log R),$$

$$S = 2{\cdot}3026\, C_v \log T + 4{\cdot}571 \log v_l + 4{\cdot}571\, \mathfrak{C} + 4{\cdot}963. \tag{18″}$$

Setzen wir in der Gleichung (13′):

$$4{\cdot}571\, \mathfrak{C} = \mathfrak{P} \tag{22}$$

und in der Gleichung (18″):

$$4{\cdot}571\, \mathfrak{C} + 4{\cdot}963 = \mathfrak{V}, \tag{23}$$

so bekommen wir die Endformen der Entropiegleichungen für Gase in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und dem Drucke, sowie von der Temperatur und dem Volumen:

$$S = 2{\cdot}3026\, C_p^T \log T - 4{\cdot}571 \log p_{at} + \mathfrak{P}, \tag{I}$$

$$S = 2{\cdot}3026\, C_v^T \log T + 4{\cdot}571 \log v_l + \mathfrak{V}, \tag{II}$$

wo C_p^T und C_v^T die spezifischen Wärmen bei der Temperatur T bedeuten.

Tabelle 2.

Gas	$\mathfrak{C}$	$\mathfrak{P} = 4{\cdot}571\,\mathfrak{C}$	$\mathfrak{V} = 4{\cdot}96 + \mathfrak{P}$
H_2	1·6	7·31	12·27
N_2	2·6	11·88	16·84
O_2	2·8	12·80	17·76
Cl_2	3·1	14·17	19·13
CO	3·5	16·00	20·96
NO	3·5	16·00	20·96
H_2O	3·6	16·46	21·42
CO_2	3·2	14·63	19·59
NH_3	3·3	15·08	20·04
HCl	3·0	13·71	18·67
SO_2	3·3	15·08	20·04

In der Tabelle 2 sind einige $\mathfrak{C}$-Werte nach Nernst, nebst den Werten für $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{V}$, welche nach den obigen Darlegungen ausgerechnet sind, eingetragen.

Ich betone wiederholt, dass die Gleichungen (I) und (II) nicht ganz den faktischen Zuständen entsprechen können, da sie in sich „ideale" Elemente bergen. Wir haben schon erwähnt, dass der $\mathfrak{C}$-Wert nur ein annähernder ist, da wir für den Dampf über der Flüssigkeit das ideale Gasgesetz voraussetzten.

Auf Grund dieses Gesetzes wurden auch die Entropiegleichungen abgeleitet. Ausserdem haben wir den Ausdruck $C_p = R + C_v$ eingeführt, der nur für ideale Gase gültig ist. Nicht „ideal" sind nur die C_p^T und C_v^T in ihren Abhängigkeiten von der Temperatur.

In der Tabelle 3 sind die C_v-Werte nach den Messungen von Nernst und die S-Werte, welche nach unseren Darlegungen ausgerechnet sind, eingetragen. Für jede Temperatur ist auch der Proportionalitätsfaktor S/C_v ausgerechnet. Wenn wir einerseits in Betracht ziehen, dass die experimentelle Bestimmung der C_v-Werte mit Versuchsfehlern behaftet ist, und andererseits, dass die Gleichungen (I) und (II) nicht ganz den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen, glaube ich mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten zu können, dass dieser Faktor eine konstante Zahl ist, und dass demnach die Entropie proportional der Wärmekapazität (spez. Wärme) ist.

Die Gase O_2, N_2, HCl, CO haben identische C_v-Werte für alle Temperaturen. Damit aber ihre Entropien in demselben Verhältnis zu den C_v-Werten bleiben, müssten auch die $\mathfrak{C}$-Werte für diese Gase gleich sein. Das ist zwar nicht der Fall, aber die Differenzen für $\mathfrak{C}$ (bzw. für $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{V}$) sind so klein, dass sie die S-Werte verhältnismässig wenig beeinflussen. Die S-Werte, welche für O_2 auf Grund ihrer Konstante $\mathfrak{C}$ berechnet sind, sind somit mit kleinen Abweichungen auch für N_2, HCl und CO gültig. Dieselben Überlegungen gelten noch genauer für CO_2 und SO_2.

Wir möchten jetzt auf ein anderes Beispiel übergehen, bei welchem wir die relative Entropieänderung durch Volumänderung untersuchen wollen. Nehmen wir einen Liter (= 1·2917 g) Luft bei 0° und einer Atmosphäre. Die absolute Grösse der Entropie beträgt unter diesen Bedingungen nach Gleichung (II)[1]):

$$S_1 = 2{\cdot}26.$$

[1]) Der Wert der Konstante $\mathfrak{P}$ für die Luft wurde aus den entsprechenden Werten für O und N ($\mathfrak{P} = 12{\cdot}07$, $\mathfrak{V} = 12{\cdot}07 + 4{\cdot}96 = 17{\cdot}03$) berechnet, während die C_v-Werte für N und O die gleichen sind.

Tabelle 3.

T	H_2			O_2 (N_2, HCl, CO)			CO_2 (SO_2)		
	C_v	S	S/C_v	C_v	S	S/C_v	C_v	S	S/C_v
273	4·75	45·08	9·5	4·90	51·42	10·5	6·80	63·90	9·4
373	4·78	46·73	9·8	4·93	53·12	10·8	7·43	69·76	9·4
573	5·02	50·31	10·0	5·17	56·76	11·0	8·53	79·93	9·4
773	5·20	53·02	10·2	5·35	59·51	11·1	9·43	88·47	9·4
1473	5·8	60·77	10·5	5·75	65·88	11·5	11·1	106·73	9·6
2273	6·5	68·67	10·6	6·22	72·00	11·6	11·5	114·64	9·9

T	H_2O			Cl_2			NH_3		
	C_v	S	S/C_v	C_v	S	S/C_v	C_v	S	S/C_v
273	5·93	60·85	10·3	5·85	58·11	9·9	6·62	63·56	9·6
373	5·97	62·94	10·5	5·88	60·12	10·2	6·82	66·60	9·7
573	6·45	68·55	10·6	6.12	64·16	10·5	7·41	73·27	9·9
773	6·95	73·82	10·6	6·30	67·19	10·7	8·52	81·86	9·6
1473	8·6	90·32	10·5	5·94	68·63	11·6	—	—	—
2273	12·1	121·00	10·0	6·38	74·61	11·7	—	—	—

Lassen wir diese Luftmenge sich auf das doppelte Volumen ohne Arbeitsleistung ausdehnen, so wird der Druck auf die Hälfte fallen, die Temperatur[1]) wird um 0·138° sinken, während die Entropie in diesem Zustande:

$$S_2 = 2{\cdot}32$$

betragen wird.

Die Entropie hat in diesem Falle um 2·7 % zugenommen.

Aus dieser einfachen Rechnung können wir schliessen, dass bei dem Joule-Thomsonschen Versuche die relative Entropiezunahme äusserst klein ist. Hätten wir ein Instrument zur Bestimmung der jeweiligen absoluten Grösse der Entropie, wie wir z. B. mittels Thermometers die Temperatur messen, könnten wir diese Entropiezunahme vielleicht gar nicht beobachten, ebenso wie wir kaum eine Temperaturabnahme bei dem beschriebenen Versuche bemerken könnten. Ich weiss nicht, ob wir unter diesen Verhältnissen den beschriebenen Versuch nicht dadurch charakterisieren möchten, indem wir sagten, dass in „idealem" Falle sowohl die Temperatur, wie auch die Entropie konstant bleiben. Aber das steht ja doch in krassem Widerspruch mit den Grundprinzipien der Thermodynamik! Wie können wir eine solche Auffassung

[1]) Insofern diese Temperaturerniedrigung nicht experimentell beobachtet werden könnte, kann sie nach der Joule-Thomsonschen Formel berechnet werden, wie das hier auch geschehen ist.

mit der typischen Irreversibilität dieses Vorganges in Einklang bringen? Planck[1]) sagt ja: „Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass in der Natur für jedes Körpersystem eine Grösse existiert, welche die Eigenschaft besitzt, bei allen Veränderungen, die das System allein betreffen, entweder konstant zu bleiben (bei reversiblen Prozessen) oder an Wert zuzunehmen (bei irreversiblen Prozessen). Diese Grösse heisst nach Clausius die Entropie des Systems." Weiter sagt Planck[2]): „dass es für die Irreversibilität eines Prozesses kein anderes allgemeines Mass gibt, als den Betrag der eingetretenen Vermehrung der Entropie". Aus der tatsächlichen relativen Entropiezunahme in unserem Beispiele könnten wir kaum auf eine besondere Stabilität des Systems schliessen. Es ist aber etwas anderes, was sich hier bedeutend vermehrt hat. Das ist das Volumen, welches um 100 % zugenommen hat. Die Volumzunahme ist in erster Linie die, welche die Irreversibilität des Prozesses bedingt hat. Es scheint somit, dass für die Nichtumkehrbarkeit der Prozesse nicht die Zunahme der Entropie allein, sondern die eines umfassenderen Begriffes notwendig ist.

Nehmen wir zwei isolierte Konduktoren. Der eine sei mit Elektrizität geladen, der andere ungeladen. Setzen wir beide in leitende Verbindung, so haben wir einen irreversiblen Vorgang. Was hat sich hier vergrössert? Die Wärme und somit auch die Entropie kommen hier nicht in Betracht.

Von einem ganz anderen Charakter ist die Entropiezunahme, welche durch die Wärmeleitung entsteht. Verteilt sich eine gewisse Wärmemenge von einer bestimmten Masse auf eine doppelt so grosse Masse gleichartiger Materie, so wird sich augenscheinlich auch die Entropie dieser Wärmemenge verdoppeln, d. h. die Entropiezunahme wird rund 100 % ausmachen.

Aus diesen Beispielen sehen wir, dass wir auch bei der Entropie ganz analog der Wärmekapazität zwei Änderungsarten unterscheiden können — eine auffallende und eine unbedeutende.

Nehmen wir uns die Entropiegleichungen für n g eines Gases vor Augen:

$$\Sigma = n\,(c_p \ln T - R/m \ln p + \text{const.}), \tag{24}$$

$$\Sigma = n\,(c_v \ln T + R/m \ln v + \text{const.}), \tag{25}$$

so sehen wir, dass wir diese beiden Gleichungen ganz allgemein schreiben können:

---

[1]) Thermodynamik, VII. Aufl., S. 86.

[2]) Loc. cit. 102.

$$\Sigma = n.F(T,p), \tag{24'}$$

$$\Sigma = n.\Phi(T,v), \tag{25'}$$

wobei F und φ für verschiedene Stoffe verschiedene Werte haben.

Bezugnehmend auf unsere obigen Betrachtungen über die Entropieänderungen finden wir sofort die Analogie mit den Gleichungen (4) und (5). Während in beiden Gleichungen der Faktor n unbeschränkt veränderlich ist, sind F und Φ in sehr geringem Masse durch T, p und v beeinflussbar.

Wir können auch weiter gehen und von einer spezifischen und molaren Entropie, sowie von Entropie im allgemeinen reden.

Der spezifischen Wärme c würde die spezifische Entropie s entsprechen
„ molaren „ C „ „ molare „ S „
„ Wärmekapazität K „ „ Entropie im allgem. Σ „

Wir sehen aus diesen wenigen Beispielen, wie uns diese Betrachtungen über die relative Entropieänderung zu ganz besonderen Anschauungen führen.

Ich gedenke demnächst über weitere Folgerungen hier noch zu berichten.

K. u. k. Epidemiespital in Vinkovci (Slavonien).
15. Dez. 1916.

Untersuchungen über Fluidität. I.

Von

C. Drucker.

(Mit 14 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 12. 16.)

Alle chemisch-physikalischen Eigenschaften der Stoffe — speziell der flüssigen und gasförmigen, von denen zunächst allein die Rede sein wird — lassen sich in zwei Gruppen zerlegen, die als statische und als dynamische bezeichnet werden können. Zur ersten Gruppe rechnen wir alle diejenigen, welche sich messen lassen, ohne dass während der Messung eine Änderung, also eine Energieumwandlung, stattfindet; dahin gehören z. B. Dampfdruck, Oberflächenspannung, Dichte und thermische Ausdehnbarkeit, Kompressibilität. Dagegen kann man alle diejenigen als dynamische Eigenschaften zusammenfassen, die nur gemessen werden können, wenn während der Messung ein Energiestrom durch das Objekt geht; und dazu rechnen wir die Leitfähigkeiten und Durchlässigkeiten für Wärme, Elektrizität und Licht, sowie die Fluidität[1]) und vielleicht optische Durchlässigkeit. Diese Trennung ist darum wichtig, weil prinzipiell die Möglichkeit besteht, dass ein während der Messung das Objekt durchsetzender Energiestrom irgendeine Veränderung in diesem hervorruft, und es demzufolge nicht vollkommen identisch zu sein braucht mit dem, an welchem eine der statischen Eigenschaften gemessen worden ist. In den meisten Fällen pflegt man stillschweigend anzunehmen, dass eine solche Veränderung nicht eintritt oder wenigstens nicht merkbar ist; so z. B. bei optischen Messungen. Deutlicher als bei diesen wird es bei Fluiditätsbestimmungen empfunden, dass eine solche Komplikation eintreten kann, sobald man einen Vorgang und nicht einen Zustand untersucht[2]).

Es muss nun auffallen, dass dieser prinzipielle Unterschied in den quantitativen Gesetzen der dynamischen Eigenschaften meist kaum er-

[1]) Über die Wahl der Fluidität statt der Viskosität vgl. Drucker u. Kassel, Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 367 (1911), sowie die Abhandlungen Binghams.

[2]) Schon der Unterschied der langsamen und der turbulenten Reibung weist deutlich auf den dynamischen Charakter hin.

kennbar ist, und dass also die Ordnung der Stoffe bezüglich einer solchen oft der für eine rein statische Eigenschaft gefundenen sehr ähnlich ist. Ein gutes Beispiel hierfür bietet die weitreichende Symbasie von Dichte und Lichtbrechungsvermögen, die in den das Refraktionsäquivalent betreffenden Formeln zum Ausdruck kommt. Was die Fluidität, mit der wir uns nun näher beschäftigen wollen, betrifft, so ist schon lange bekannt, dass die bei ihr gefundenen Regelmässigkeiten denen mancher bekannter charakteristischer Eigenschaften statischer Art sehr nahe verwandt sind. So konnte vor einiger Zeit der Zusammenhang der Fluidität mit der Kompressibilität betont und qualitativ erklärt werden[1]); bezüglich der Oberflächenspannung und Reibung genüge der Hinweis auf die oft erörterte Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Kompressibilität[2]). Besonders gut bekannt ist die Analogie der Fluidität mit dem Dampfdrucke bezüglich des Temperatureinflusses, die gewöhnlich durch den Satz ausgedrückt wird, dass beide logarithmisch mit der Temperatur steigen.

Die Fluidität ist bekanntlich recht genau messbar, und da sie weit stärkeren Einfluss der chemischen Konstitution erkennen lässt, als viele statische Eigenschaften, so ist viel experimentelles Material für Gase und besonders für Flüssigkeiten gesammelt worden, und es fehlt auch nicht an Versuchen zu quantitativer theoretischer Verknüpfung mit anderen Eigenschaften und zu theoretischer Behandlung des Reibungsvorganges flüssiger und gasförmiger Stoffe im allgemeinen. Erfolge sind bisher nur bei Gasen erzielt worden, weil diese auch bezüglich der Reibung einfacheres Verhalten zeigen als Flüssigkeiten, aber auch hier nur dann, wenn die Gase hinreichend genau den Grenzgesetzen folgen und deshalb die einfachen Ansätze der Gaskinetik, die ja nichts weiter sind als Übertragungen der linearen Gasgrenzgesetze in lineare Annahmen über Molekularbewegungen, den Tatsachen genügen können. Schon bei der gaskinetischen Behandlung des Temperatureinflusses auf die Gasreibung ist bekanntlich eine unzweifelhafte Abweichung des Ergebnisses festgestellt worden, und die bekannteste bisher aufgestellte kinetische Formel, welche diesen Temperatureinfluss nahezu richtig zur Geltung bringt, die von Sutherland, stützt sich auf eine Grundvorstellung, welche der stofflichen Verschiedenheit Rechnung trägt, also einen neuen Koeffizienten liefert, der, wie die ihm innerlich eng verwandte Attraktionskonstante a der van der Waalsschen Gasgleichung, eine chemische Bedeutung hat.

[1]) Vgl. Drucker u. Kassel, loc. cit. S. 378.
[2]) Vgl. z. B. Freundlich, Kapillarchemie.

I. Reibung von Gasen.

Wir wollen uns nun zunächst mit diesem Falle der Gasreibung, speziell mit der Deutung der Anomalie der von den kinetischen Formeln geforderten Verhältnisse beschäftigen und dazu zunächst eine bereits früher angedeutete[1]), von der Molekularkinetik unabhängige Vorstellung des Reibungsvorganges entwickeln, die sich an die rein hydrodynamische Ableitung der Poiseuilleschen Reibungsformel anschliesst und sowohl auf Gase wie auf Flüssigkeiten anwendbar ist.

Diese hydrodynamische Betrachtung geht bekanntlich von der Annahme der Verschiebung paralleler Lagen des reibenden Fluidums aus, um dann den Reibungskoeffizienten als eine Kraft zu bestimmen, welche sich dieser Verschiebung widersetzt. Hierbei wird vorausgesetzt — was ausser bei sehr hoch verdünnten Gasen ohne Diskussion als zutreffend anerkannt werden darf —, dass die Verschiebung des Fluidums an seiner Grenzfläche gegen die Wand der Reibungsröhre oder den sonst gewählten festen Hilfskörper, also die Gleitung, nicht merklich ist, weil die Flüssigkeit dort zu fest haftet; und ferner werden diese Schichten, deren Geschwindigkeit von der Rohrachse gegen die Wand hin abnimmt, als starre Körper betrachtet. Diese Annahme scheint mir nun nicht ganz zulässig zu sein, vielmehr glaube ich, dass man der Tatsache der Volumabhängigkeit aller Fluida vom Drucke Rechnung tragen sollte. Bei der Reibungsströmung haben wir es allerdings nicht mit Druck, sondern mit Zug zu tun, indessen ist es nicht nur a priori einleuchtend, sondern auch experimentell nachgewiesen, dass der Koeffizient der Dehnung mit dem der Kompressibilität, abgesehen vom Vorzeichen, identisch ist[2]). Demzufolge nehmen wir wie schon früher[3]) an, dass jede Schicht der strömenden Flüssigkeit eine Längsdehnung erfahre.

Eine solche Dehnung bedeutet Volumzunahme jeder der betrachteten Schichten, also Aufwendung einer Volumarbeit, die so lange im System bleibt, als der Reibungsvorgang dauert, und sodann beim Aufhören des Reibungsvorganges zurückgewonnen wird, und die natürlich in der partiellen Überwindung von Affinitäten oder, wie man gewöhnlich sagt, von Molekularkräften besteht.

Der Betrag dieser Arbeit wird von Strömungsgeschwindigkeit und Kompressibilität abhängen und demzufolge längs des Röhrenradius ein

[1]) Vgl. Drucker u. Kassel, loc. cit. S. 378ff.
[2]) Vgl. darüber Ritzel, Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 724 (1909).
[3]) Drucker u. Kassel, Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 367 (1911).

Gefälle zeigen. Wir können zurzeit noch nichts über die Grösse dieses Gefälles aussagen und wissen nicht, ob es als linear betrachtet werden darf, sondern können nur vermuten, dass dies nicht der Fall sein wird. Aber wir dürfen annehmen, dass die Frage entschieden sein wird, sobald man über die Struktur der Kapillarschicht, speziell das Dichtegefälle, Bestimmtes weiss, und dass dort, wo das Dichtegefälle seinen grössten Wert hat, nämlich am äusseren Rande des strömenden Zylinders, ein wesentlicher Teil dieser Arbeit geleistet wird. Jedenfalls macht diese Betrachtung deutlich, dass für die Reibungserscheinung die Struktur der Kapillarschicht eine wichtige Rolle spielt, und dass wir von der Berücksichtigung dieses Umstandes, d. h. von der Berücksichtigung der Adsorption, neue Aufklärung erwarten dürfen.

Um an einem Beispiele zu zeigen, in welcher Weise dieser Einfluss der Adsorption zur Geltung kommen kann, wollen wir die Reibung von Gasgemischen betrachten.

Es ist bekannt, dass fast in allen Fällen, welche bis jetzt untersucht sind, der Reibungskoeffizient (und auch der Fluiditätskoeffizient, wie sich leicht zeigen lässt) keine lineare Funktion des Mischungsverhältnisses ist, ja dass sogar Maximalpunkte in den Kurven auftreten. Dies ist z. B. der Fall bei dem Gemisch so nahe idealer Gase wie Argon und Helium. Es ist nun auf Grund der kinetischen Überlegungen nicht einzusehen, wodurch dies Verhalten verursacht sein könnte, selbst dann nicht, wenn man etwa die van der Waalsschen „Attraktionskonstanten“ a der Einzelgase mit berücksichtigen wollte. Denn man würde noch eine gegenseitige Attraktion (van der Waals' a_{12}) hinzunehmen müssen, und das ist bei Argon und Helium schwer anderweit zu begründen, da beide inerte Stoffe sind. Wenn wir hingegen die Adsorption berücksichtigen, so ergibt sich, dass eine solche Abweichung von der Linearität eintreten muss. Um das zu beweisen, wollen wir die Adsorptionsverhältnisse der bis jetzt auf Reibung im Gemisch untersuchten Gase betrachten; das sind Argon, Helium, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxyd, Ammoniak und Äthylen.

Hierbei ist allerdings zu bedenken, dass die Reibung in Glasröhren bestimmt, die Adsorption an Glas aber einigermassen zuverlässig noch nicht gemessen worden ist[1]); indessen weiss man, dass der allgemeine Charakter der Adsorption, speziell die Reihenfolge der Stoffe bezüglich der Stärke der Adsorption, vom festen Adsorbens nur wenig beeinflusst

[1]) Versuche dieser Art, die Herr Ryschkiewicz unter meiner Leitung ausführen wollte, sind durch die bei Kriegsausbruch erfolgte Fortweisung des Herrn R. von der Universität leider vorläufig verhindert worden.

wird, und wir dürfen deshalb annehmen, dass die mit Kohle als Adsorbens vorgenommenen Messungen ein vorläufig genügend genaues Bild der Sachlage geben.

Aus den sehr sorgfältigen Messungen von Titoff[1]) und Homfray[2]) geht hervor, dass die Adsorption sehr schwach ist bei Helium, stärker bei Argon und Wasserstoff, noch stärker bei Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxyd, Ammoniak und Äthylen. Wenn nun die Koeffizienten der Adsorption, besonders die das Konzentrationsgefälle der Schicht bestimmenden Exponenten der bekannten Adsorptionsformel:

$$a = kp^n \qquad (1)$$

von Stoff zu Stoff verschieden sind, so wird die Schicht bei Änderung des Mischungsverhältnisses ihre relative Zusammensetzung nicht in gleicher Weise ändern wie die strömende Gasmasse, und wenn von dieser Zusammensetzung und Struktur der Schicht — wie wir angenommen haben — ihr für die Reibung bestimmendes mechanisches Verhalten abhängt, so kann der Reibungskoeffizient nicht linear mit dem Mischungsverhältnisse der strömenden Gasmasse variieren. Man kann sogar noch weiter gehen und ungefähr voraussagen, wie der Verlauf sein muss. Denn obwohl die Adsorption von Gasgemischen noch kaum untersucht worden ist, müssen wir annehmen, dass der stärker adsorbierbare Stoff aus dem Gemische nicht nur stärker als der andere adsorbiert werden wird, sondern sogar noch über das Verhältnis der Einzeladsorption hinaus verstärkt[3]).

Demnach muss also die Zusammensetzung der Adsorptionsschicht von der Seite des stärker adsorbierbaren Stoffs her sich zunächst nur langsam ändern, später aber rasch auf den dem anderen Stoffe entsprechenden Wert absinken. Wird nun die Reibung durch diese Schicht bestimmt, so muss ihre Kurve analog verlaufen, d. h. erst langsam, dann schnell von der des stärker adsorbierbaren Gases in die des anderen übergehen. Wir schliessen also betreffs der folgenden Kombinationen:

$$N_2—H_2, \quad O_2—H_2, \quad CO_2—H_2, \quad Ar—He,$$

dass die Reibung erst wenig von der der Komponenten N_2, O_2, CO_2, Ar verschieden ist, dann aber sich rasch der von H_2 bzw. He nähert; und die nach der Literatur[4]) gezeichneten Diagramme 1 bis 4 bestätigen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 641 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 129, 687 (1910).

[3]) Vgl. dazu Freundlich, Kapillarchemie.

[4]) Nach Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen. Auch C. Thomsen, Ann. d. Phys. [4] **36**, 815 (1911).

in der Tat diesen Schluss durchweg, besonders gut das Diagramm 3 (CO_2—H_2). Auch Äthylen-Wasserstoff und Ammoniak-Wasserstoff (Diagramm 5) scheinen unseren Schluss zu bekräftigen. Wir sind auch in der Lage, die Gegenprobe zu machen, und zwar an der Kombination

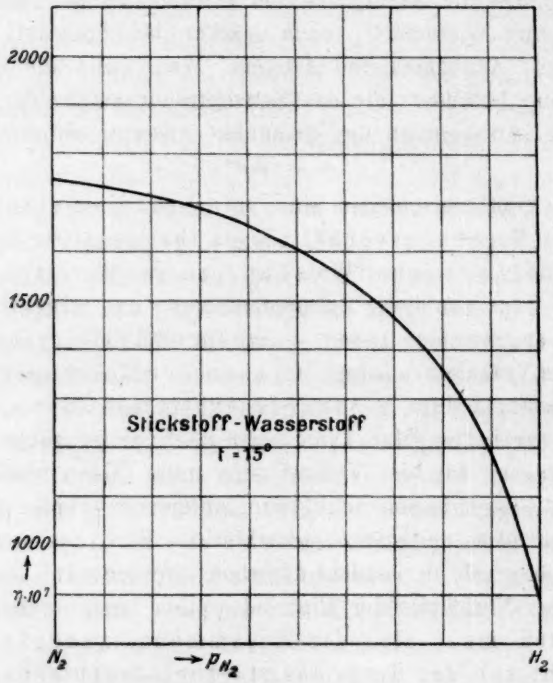

Fig. 1.

O_2—N_2. Diese beiden Gase verhalten sich nämlich, soweit die bis jetzt vorliegenden Versuche reichen, bezüglich der Adsorbierbarkeit nahezu gleich[1]). Die relative Zusammensetzung der Adsorptionsschicht des Gemisches wird also dem Mischungsverhältnis nahezu parallel gehen, und

[1]) Nach Joulin [Ann. Chim. Phys. (5) **22**, 398 (1881)] verhalten sich die von einer bestimmten Kohlenmenge bei 0° adsorbierten Mengen wie folgt:

Druck	O_2	N_2	H_2
125	—	5·3	—
123	7·1	—	—
486	—	28·4	—
477	37·4	—	—
421	—	—	6·9

O_2 und N_2 stehen einander also ziemlich nahe. Vgl. auch Bergter, Ann. d. Phys. (1915).

es muss demnach fast lineares Verhalten der Mischungskurve der Reibung erwartet werden. Dass auch dies zutrifft, zeigt uns das Diagramm 6.

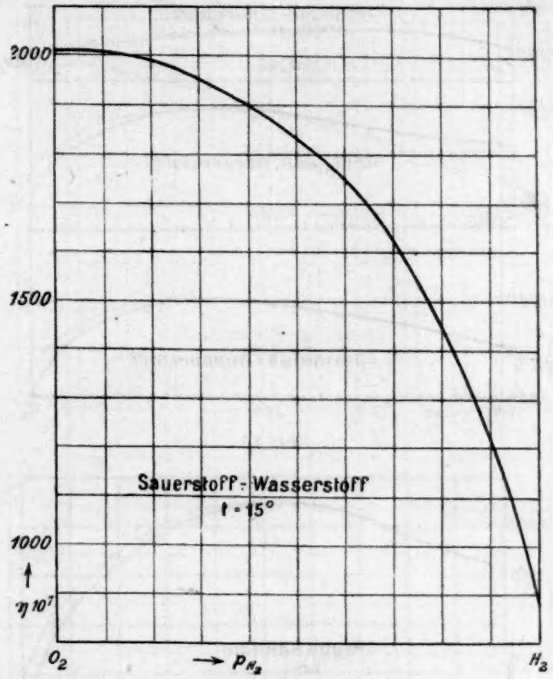

Fig. 2.

Man hätte auf Grund kinetischer Hilfshypothesen wohl kaum dieses Verhalten erklären können, da jedenfalls Sauerstoff und Stick-

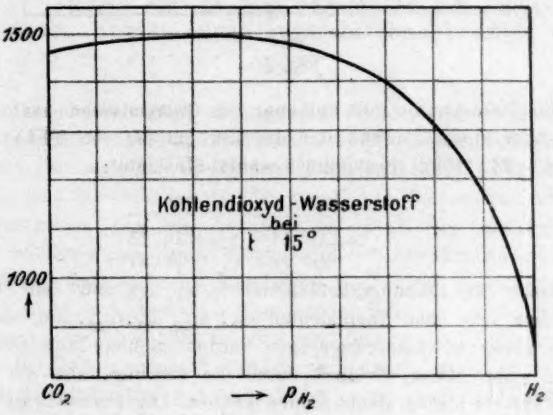

Fig. 3.

stoff viel weniger ideale Gase sind als Argon und Helium, also grössere Korrekturen dieser Art verlangen sollten[1]).

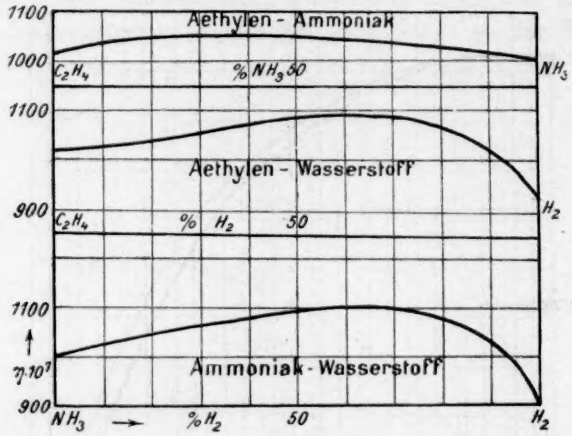

Fig. 4.

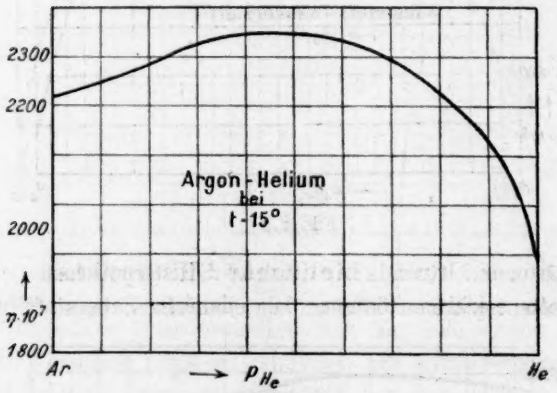

Fig. 5.

[1]) Für die Berechnung der Reibung von Gasgemischen hat sich von den bisher aufgestellten Formeln praktisch besonders gut die von Thiesen [Verh. d. d. Phys. Ges. 8, 236 (1906)] abgeleitete bewährt. Sie lautet:

$$\eta = \frac{\eta_1}{1 + \frac{a_{12}}{a_{11}} \cdot \frac{\varphi_2}{\varphi_1}} + \frac{\eta_2}{1 + \frac{a_{21}}{a_{22}} \cdot \frac{\varphi_1}{\varphi_2}}$$

und enthält ausser den Reibungskoeffizienten (η, η_1, η_2) und den Partialvolumen (φ_1, φ_2) der Gase vier neue Koeffizienten a_{12}, a_{11}, a_{21}, a_{22}, die, wie die Formel zeigt, in zwei Quotienten zusammengezogen werden können. Diese Grössen a haben die Dimension einer Masse dividiert durch die Reibung, also die der molaren Fluidität. Man hat sie bisher nicht trennen können. Die Formel wird linear, wenn $a_{12} = a_{11}$ und $a_{21} = a_{22}$, d. h. wenn die molaren Fluiditäten der Komponenten

Weniger schlagend, aber immer noch deutlich zeigt sich der enge Zusammenhang der Reibung mit der Adsorption bei Betrachtung der Temperaturabhängigkeit. Ohne jetzt darauf näher einzugehen[1]),

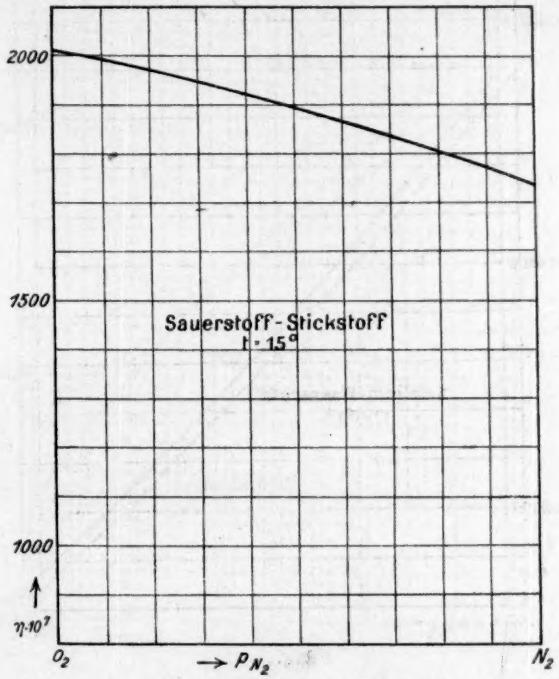

Fig. 6.

wollen wir nur auf Grund der oben zitierten Untersuchungen die Diagramme 7 bis 10 zeichnen, in welchen diese beiden Abhängigkeiten zusammen dargestellt sind[2]), und aus denen wir entnehmen können, dass die beiden Kurven einander recht ähnlich sind, besonders bei Nr. 7 und 8.

nicht vom Mischungsverhältnis abhängen, und hat insofern Ähnlichkeit mit der vor einigen Jahren von Drucker u. Kassel (loc. cit.) für Flüssigkeiten benutzten. Sie involviert die Annahme einer gegenseitigen Beeinflussung der Reibung der Komponenten und ist deshalb imstande, einen nicht linearen Verlauf der Mischungskurve auszudrücken, z. B. das Auftreten des Maximums bei Argon-Helium. Wie aber schon betont wurde, ist es nicht leicht, einzusehen, wie zwei so ideale und reaktionsunfähige Gase einander kinetisch, d. h. chemisch beeinflussen sollten. Wenn man der Thiesenschen Formel wegen ihrer praktischen Brauchbarkeit auch einen theoretischen Inhalt geben will, so wird man ihre neuen Koeffizienten wohl in Beziehung zu der Verschiedenheit der Adsorbierbarkeit setzen müssen.

[1]) Spezielle theoretische Ansätze gedenke ich später zu veröffentlichen.

[2]) a bedeutet wie oben (S. 291) die adsorbierte Menge.

Auch die Tatsache, dass das inerte Edelgas Argon ein weniger ideales Gas ist als Wasserstoff, und dass es stärker und nicht wie

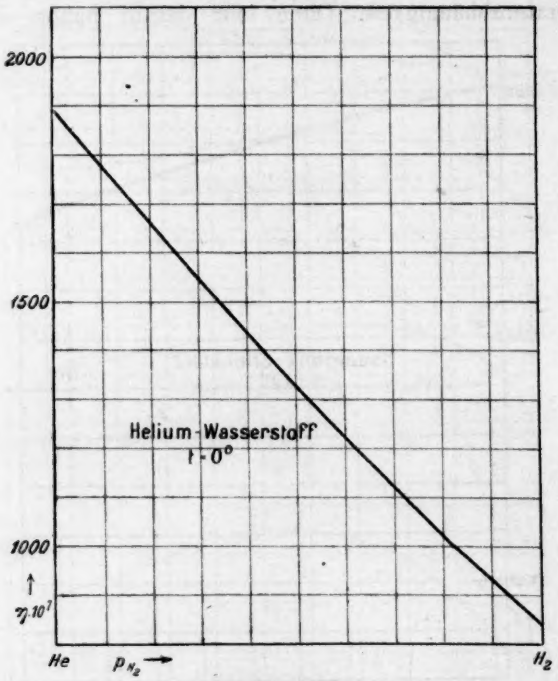

Fig. 7.

dieser proportional der Temperatur adsorbiert wird, spiegelt sich deutlich in dem Verhalten der Reibung beider Gase in Abhängigkeit von

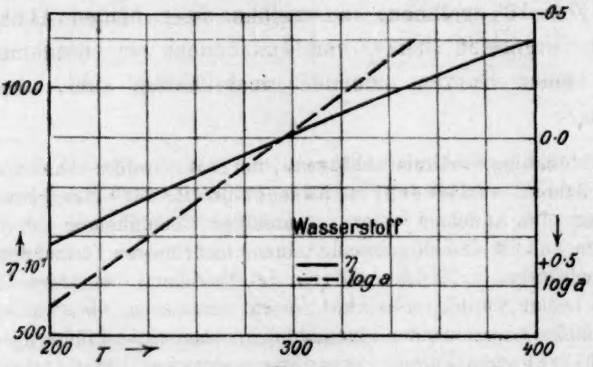

Fig. 8.

der Temperatur wider, und in Übereinstimmung damit steht, dass die Reibungs-Mischungskurve von Helium-Wasserstoff viel weniger von der Linearität abweicht als die von Helium-Argon.

Man darf deshalb wohl voraus vermuten, dass die Adsorptionstemperaturkurve des Neons praktisch linear sein wird, weil seine Rei-

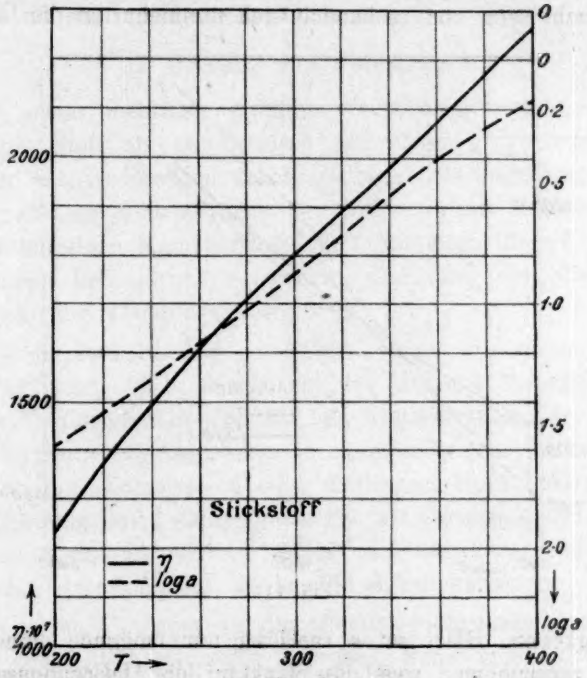

Fig. 9.

bung linear von der Temperatur abhängt, wie denn auch die Adsorptionsdruckkurve in der Tat praktisch linear verläuft[1]). Vgl. Fig. 12.

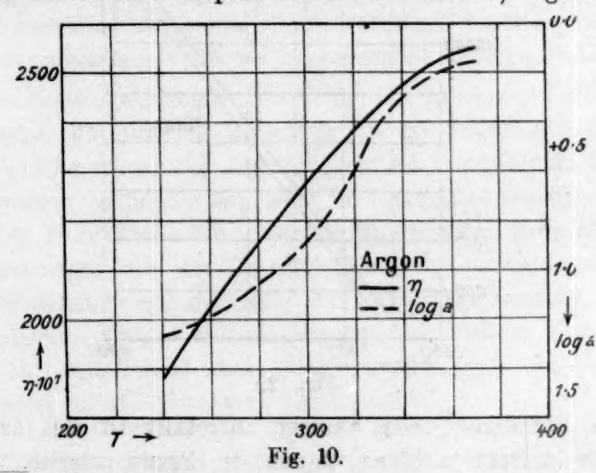

Fig. 10.

[1]) Vgl. Claude, Compt. rend. 158, 861 (1914).

Die qualitative Bestätigung der Annahme, dass die Adsorption eine wesentliche Rolle bei der Reibung spielt, dürfte demnach für Gase erbracht sein, und es handelt sich nunmehr um die Übertragung

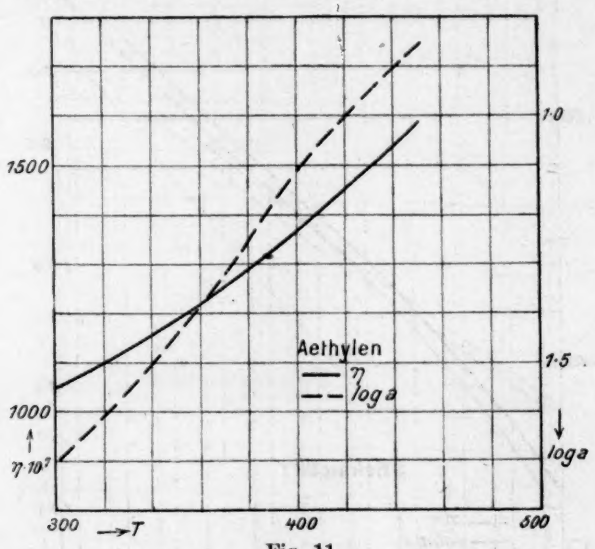

Fig. 11.

auf Flüssigkeiten. Hier ist es vorläufig nur möglich, eine indirekte Prüfung vorzunehmen, weil die Struktur der Adsorptionsschicht für

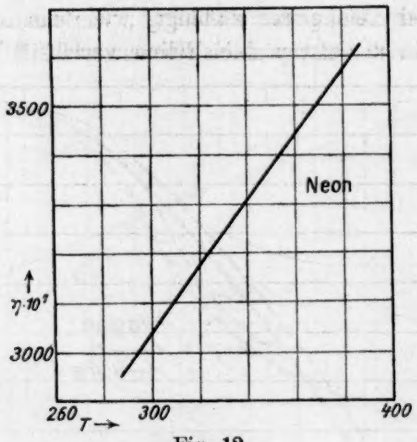

Fig. 12.

eine reine Flüssigkeit noch weniger aufgeklärt ist als für ein Gas. Eine solche indirekte Prüfung ist nun im Prinzip möglich, wenn man die Vorstellung von der Dehnung der Adsorptionsschicht verknüpft

mit der schon früher[1]) entwickelten Annahme der Komplexitätsgleichgewichte, weil sich dann eine Beziehung zu anderen Eigenschaften gewinnen lässt.

II. Reibung und Dampfdruck.

Diese schon mehrfach erwähnte Vorstellung besteht darin, dass ein flüssiger Stoff als ein Gemisch von vielen Polymeren aufgefasst wird, deren relative Mengen durch Gleichgewichtsbeziehungen geregelt sind und zu dem Dampfdrucke des Stoffes in der Beziehung stehen, dass jeder einzelnen Komplexstufe ein bestimmter, ihrer Konzentration proportionaler Partialdruck entspricht, und dass die Summe dieser Partialdrucke den Dampfdruck ergibt[2]).

Wenn die Dampfdrucke der Polymeren gegen den des Monomeren stark zurücktreten, d. h. der Dampf das einfache Molargewicht zeigt, so ist der Totaldruck ein Maß für die Konzentration des monomeren Teils, und man darf dann eine durch irgendwelche Mittel, wie Temperaturänderung, Kompression oder Auflösung eines Zusatzstoffes, bewirkte Änderung des Totaldampfdruckes als Ausdruck der Konzentrationsänderung des monomeren Teiles und damit der Gleichgewichtsverschiebung der Komplexe in der Flüssigkeit auffassen.

Eine solche Veränderung der Gleichgewichtskonzentrationen wird nun bei der Reibungsmessung eintreten, wenn entsprechend unserer früheren Annahme die Reibungserscheinung mit der Dehnung der Schichten, speziell der Adsorptionsschicht, verknüpft ist. Dann ist zu schliessen, dass die Reibung mit dem Dampfdrucke in enger Beziehung stehen muss; und darum sind Untersuchungen begonnen worden, die diesen Zusammenhang zunächst experimentell klarlegen sollen.

Eine dieser Untersuchungen betraf die Abhängigkeit der Reibung vom Drucke, da diese in Beziehung zu der bekanntlich thermodynamisch leicht berechenbaren Abhängigkeit des Dampfdrucks vom Drucke gestellt werden sollte. Sie hat leider im Jahre 1914 abgebrochen werden müssen, da Herr Althausen, der sie übernommen hatte, als russischer Staatsangehöriger von der Universität Leipzig verwiesen wurde. Eine weitere Untersuchung, die Herr Prof. Guzmán zwecks Feststellung des Temperaturverlaufs der Reibung bei tiefen Temperaturen durchgeführt hat, bedarf noch einiger Ergänzungen und wird veröffentlicht werden, sobald diese vorgenommen sind.

[1]) Vgl. Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 615 (1909).
[2]) Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 615 (1909).

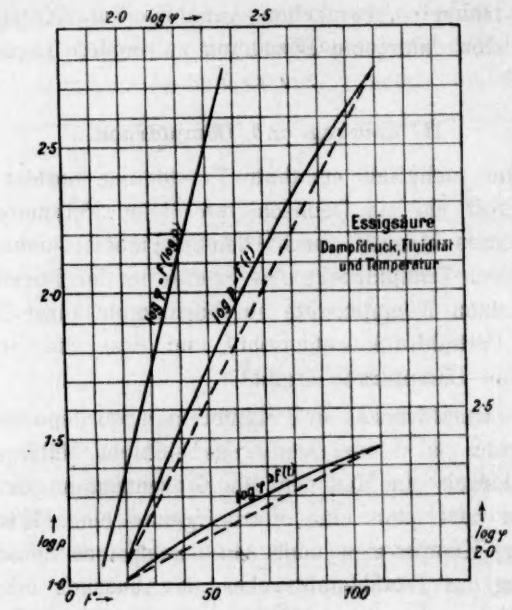
2·0 log φ → 2·5
2·5
2·0
1·5
1·0
log p
0 t° → 50 100
2·5
log φ
2·0
Essigsäure
Dampfdruck, Fluidität
und Temperatur
log p = f(log φ)
log p = f(t)
log φ = f(t)

Fig. 13.

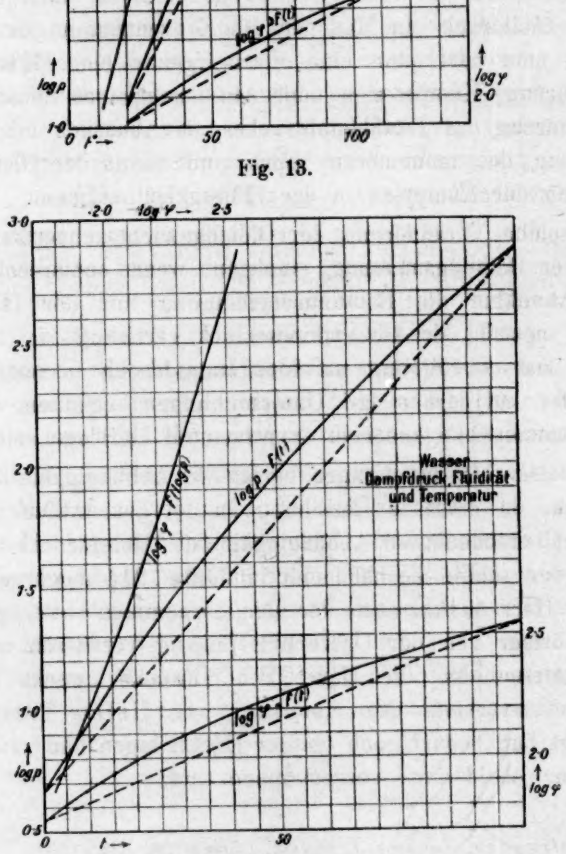
3·0
·2·0 log φ → 2·5
2·5
2·0
1·5
1·0
0·5
log p
0 t → 50
2·5
2·0
log φ
Wasser
Dampfdruck, Fluidität
und Temperatur
log φ = f(log p)
log p = f(t)
log φ = f(t)

Fig. 14.

Vorläufig können wir aber das Material der Literatur über Temperaturabhängigkeit von Reibung und Dampfdruck verwerten.

Es ist schon lange bekannt, dass der Temperaturverlauf der Fluidität und der des Dampfdruckes in mittleren Temperaturgebieten einander ähnlich sind; und man pflegt gewöhnlich zu sagen, dass beide Eigenschaften logarithmisch von der Temperatur abhängen. Dies trifft freilich nur näherungsweise in nicht sehr grossen Temperaturintervallen zu, aber es ist von Interesse, festzustellen, wie weit die Ähnlichkeit der Kurven geht.

Während nun die Logarithmen von Dampfdruck und Fluidität mit der Temperatur durchaus nicht linear ansteigen — was ja wenigstens für den Dampfdruck allgemein bekannt ist —, ergibt sich, dass die beiden Logarithmen einander häufig fast streng proportional verlaufen, dass aber überhaupt die Beziehung beider zueinander dem linearen Verlaufe wesentlich näher kommt als die Abhängigkeit des einen wie des anderen von der Temperatur. Als Beispiele mögen hier die Kurven für Essigsäure und für Wasser dienen, die in Fig. 13 und 14 dargestellt sind. Man sieht, dass bei Essigsäure $\log \varphi$ und $\log p$ praktisch linear zueinander verlaufen, bei Wasser aber diese Linie zwar nicht mehr gerade, aber doch merklich flacher ist als die beiden Temperaturkurven.

Die Berechnung von weiterem Materiale mittels der hiernach aufzustellenden Formel:

$$\log \varphi = \varrho + \mu \log p \qquad (2)$$

ist an einigen Stoffen durchgeführt worden, für die die nötigen Zahlen vorliegen[1]).

n-Pentan.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·2630	2·5385	2·5385
283	1·4499	2·5810	2·5809
293	1·6235	2·6207	2·6205
303	1·7860	2·6576	2·6579

$\varrho = 2{\cdot}2509 \quad \mu = 0{\cdot}2277$

n-Hexan.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·658	2·396	2·394
283	1·875	2·443	2·442
293	2·079	2·487	2·488
303	2·268	2·528	2·530
313	2·442	2·567	2·569
323	2·603	2·605	2·605
333	2·753	2·640	2·638

$\varrho = 2{\cdot}024 \quad \mu = 0{\cdot}223$

[1]) Wo nichts anderes bemerkt ist, sind die Zahlen den Messungen von Thorpe u. Rodger und von Young entnommen. (Vgl. Landolt-Börnstein-Roth. IV. Aufl. 1912.)

n-Heptan.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·059	2·281	2·275
283	1·312	2·332	2·329
293	1·550	2·381	2·381
303	1·766	2·426	2·428
313	1·964	2·467	2·472
323	2·149	2·508	2·512
333	2·320	2·547	2·548
343	2·480	2·582	2·583
353	2·630	2·617	2·616
363	2·770	2·650	2·647

$\varrho = 2{\cdot}045 \quad \mu = 0{\cdot}217$

n-Oktan.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	0·468	2·151	2·146
283	0·750	2·211	2·208
293	1·019	2·266	2·266
303	1·265	2·316	2·320
313	1·489	2·364	2·368
323	1·693	2·408	2·413
333	1·890	2·450	2·455
343	2·072	2·489	2·495
353	2·243	2·527	2·532
363	2·404	2·564	2·567
373	2·549	2·599	2·599
383	2·683	2·632	2·628
393	2·811	2·665	2·656

$\varrho = 2{\cdot}045 \quad \mu = 0{\cdot}217$

Methylformiat.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	2·290	2·361	2·362
283	2·491	2·408	2·407
293	2·678	2·450	2·449
303	2·850	2·488	2·488

$\varrho = 1{\cdot}849 \quad \mu = 0{\cdot}224$

Äthylformiat.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·860	2·292	2·293
283	2·081	2·343	2·343
293	2·284	2·389	2·390
303	2·474	2·433	2·433
313	2·650	2·474	2·474
323	2·813	2·512	2·511

$\varrho = 1{\cdot}868 \quad \mu = 0{\cdot}228$

Propylformiat.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·330	2·173	2·171
283	1·578	2·230	2·230
293	1·806	2·283	2·284
303	2·018	2·333	2·334
313	2·214	2·380	2·381
323	2·397	2·423	2·425
333	2·562	2·464	2·464
343	2·719	2·502	2·501
353	2·866	2·540	2·537

$\varrho = 1{\cdot}854 \quad \mu = 0{\cdot}238$

Methylacetat.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·793	2·315	2·314
283	2·021	2·365	2·365
293	2·230	2·411	2·412
303	2·425	2·454	2·455
313	2·603	2·495	2·495
323	2·770	2·533	2·533

$\varrho = 1{\cdot}912 \quad \mu = 0{\cdot}224$

Äthylacetat.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·386	2·235	2·233
283	1·630	2·291	2·289
293	1·862	2·342	2·342
303	2·075	2·390	2·392
313	2·270	2·436	2·437
323	2·451	2·477	2·478
333	2·619	2·516	2·516
343	2·776	2·555	2·552

$\varrho = 1{\cdot}915 \quad \mu = 0{\cdot}229$

Propylacetat.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	0·869	2·112	2·111
283	1·143	2·174	2·175
293	1·400	2·233	2·234
303	1·630	1·287	2·287
313	1·850	2·337	2·338
323	2·050	2·383	2·384
333	2·235	2·427	2·426
343	2·410	2·468	2·467
353	2·572	2·507	2·504
363	2·720	2·546	2·538
373	2·860	2·587	2·570

$\varrho = 1{\cdot}912 \quad \mu = 0{\cdot}230$

Äthylpropionat.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	0·919	2·157	2·155
283	1·182	2·216	2·214
293	1·443	2·270	2·271
303	1·679	2·321	2·323
313	1·892	2·368	2·371
323	2·090	2·413	2·415
333	2·274	2·454	2·456
343	2·447	2·494	2·494
353	2·606	2·532	2·530
363	2·756	2·568	2·563

$\varrho = 1{\cdot}951 \quad \mu = 0{\cdot}222$

Methylpropionat.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·340	2·232	2·230
283	1·589	2·286	2·287
293	1·821	2·338	2·337
303	2·033	2·383	2·384
313	2·229	2·426	2·428
323	2·409	2·467	2·468
333	2·580	2·506	2·506
343	2·739	2·544	2·541

$\varrho = 1{\cdot}935 \quad \mu = 0{\cdot}220$

Methylisobutyrat.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·085	2·170	2·164
283	1·350	2·228	2·225
293	1·590	2·282	2·281
303	1·816	2·331	2·334
313	2·020	2·378	2·380
323	2·210	2·426	2·425
333	2·387	2·463	2·465
343	2·551	2·502	2·504
353	2·703	2·540	2·539
363	2·849	2·577	2·574

$\varrho = 1{\cdot}912 \quad \mu = 0{\cdot}232$

Methylbutyrat.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	0·863	2·118	2·117
283	1·140	2·180	2·180
293	1·390	2·237	2·238
303	1·623	2·290	2·291
313	1·840	2·339	2·341
323	2·040	2·384	2·387
333	2·224	2·427	2·430
343	2·399	2·467	2·470
353	2·558	2·506	2·506
363	2·705	2·543	2·540
373	2·846	2·577	2·573

$\varrho = 1{\cdot}918 \quad \mu = 0{\cdot}230$

Äthyläther.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	2·267	2·530	2·528
283	2·465	2·572	2·574
293	2·646	2·611	2·614
303	2·812	2·652	2·650

$\varrho = 2{\cdot}024 \quad \mu = 0{\cdot}223$

Methyljodid.

T	$\log p$[1])	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	2·150	2·218	2·218
283	2·343	2·261	2·260
293	2·521	2·301	2·301
303	2·685	2·337	2·337

$\varrho = 1{\cdot}738 \quad \mu = 0{\cdot}223$

Äthyljodid.

T	$\log p$[2])	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	2·219	2·139	2·138
283	2·411	2·185	2·185
293	2·588	2·227	2·228
303	2·752	2·268	2·267

$\varrho = 1{\cdot}602 \quad \mu = 0{\cdot}242$

Propylbromid.

T	$\log p$[3])	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·620	2·187	2·187
283	1·839	2·235	2·235
293	2·045	2·281	2·282
303	2·232	2·824	2·324

$\varrho = 1{\cdot}324 \quad \mu = 0{\cdot}224$

[1]) Nach Rex (vgl. Landolt-Börnstein-Roth).
[2]) Regnault.
[3]) Rex, loc. cit.

Isopropylbromid.

T	$\log p$ [1])	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·840	2·215	2·214
283	2·043	2·264	2·263
293	2·244	2·311	2·312
303	2·422	2·354	2·354

$\varrho = 1{\cdot}773 \quad \mu = 0{\cdot}244$

Tetrachlorkohlenstoff.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·520	1·869	1·875
283	1·746	1·944	1·946
293	1·952	2·011	2·009
303	2·145	2·071	2·070
313	2·323	2·128	2·126
323	2·490	2·180	2·179
333	2·643	2·227	2·226
343	2·788	2·272	2·272

$\varrho = 1{\cdot}400 \quad \mu = 0{\cdot}312$

Chloroform.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·789	2·151	2·150
283	1·998	2·199	2·197
293	2·197	2·243	2·242
303	2·385	2·285	2·285
313	2·564	2·324	2·326
323	2·728	2·361	2·363
333	2·878	2·398	2·397

$\varrho = 1{\cdot}743 \quad \mu = 0{\cdot}227$

Äthylenbromid.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
283	0·808	1·691	1·719 (!)
293	1·024	1·764	1·784 (!)
303	1·236	1·832	1·835
313	1·440	1·891	1·891
323	1·634	1·947	1·944
333	1·818	1·997	1·993
343	1·993	2·044	2·041
353	2·159	2·088	2·086
363	2·315	2·129	2·129
373	2·463	2·168	2·170
383	2·603	2·206	2·209
393	2·736	2·241	2·241
403	2·861	2·275	2·277

$\varrho = 1{\cdot}500 \quad \mu = 0{\cdot}271$

Methylalkohol.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·471	2·088	2·087
283	1·738	2·161	2·159
293	1·982	2·225	2·225
303	2·204	2·284	2·286
313	2·416	2·341	2·343
323	2·609	2·395	2·396
333	2·796	2·447	2·446

$\varrho = 1{\cdot}688 \quad \mu = 0{\cdot}271$

Äthylalkohol.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·097	1·752	1·745
283	1·376	1·838	1·838
293	1·644	1·923	1·925
303	1·892	2·003	2·008
313	2·125	2·080	2·084
323	2·342	2·154	2·157
333	2·544	2·225	2·223
343	2·733	2·293	2·283

$\varrho = 1{\cdot}383 \quad \mu = 0{\cdot}330$

Propylalkohol.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	0·537	1·411	1·409
283	0·861	1·535	1·534
293	1·161	1·647	1·649
303	1·441	1·750	1·758
313	1·701	1·852	1·858
323	1·941	1·947	1·951
333	2·167	2·035	2·031
343	2·378	2·119	2·118
353	2·575	2·199	2·195
363	2·759	2·275	2·266

$\varrho = 1{\cdot}201 \quad \mu = 0{\cdot}387$

***n*-Butylalkohol.**

T	$\log p$ [2])	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
303	0·967	1·645	1·634
313	1·263	1·749	1·748
323	1·527	1·851	1·855
333	1·777	1·944	1·948
343	2·010	2·032	2·038
353	2·213	2·116	2·119
363	2·412	2·195	2·195
373	2·588	2·268	2·266
383	2·760	2·337	2·333

$\varrho = 1{\cdot}261 \quad \mu = 0{\cdot}390$

[1]) Rex, loc. cit. [2]) Kahlbaum (vgl. Landolt-Börnstein-Roth).

Essigsäure.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
293	1·070	1·913	1·915
303	1·314	1·983	1·981
313	1·541	2·044	2·042
323	1·753	2·099	2·099
333	1·949	2·152	2·152
343	2·134	2·200	2·201
353	2·306	2·247	2·249
363	2·468	2·291	2·293
373	2·620	2·333	2·333
383	2·764	2·372	2·373

$\varrho = 1{\cdot}627 \quad \mu = 0{\cdot}269$

***n*-Buttersäure.**

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
323	0·716	2·011	2·005
333	0·978	2·067	2·064
343	1·212	2·119	2·116
353	1·440	2·168	2·169
363	1·648	2·215	2·216
373	1·864	2·259	2·265
383	2·042	2·301	2·306
393	2·216	2·341	2·344
403	2·383	2·381	2·383
413	2·539	2·419	2·418
423	2·689	2·454	2·452
433	2·830	2·491	2·485

$\varrho = 1{\cdot}842 \quad \mu = 0{\cdot}227$

Aceton.

T	$\log p$[1])	$\log \varphi$[2])	$\log \varphi_{ber}$
323	2·793	2·592	2·593
313	2·623	2·556	2·558
303	2·449	2·520	2·522
293	2·255	2·480	2·480
283	2·053	2·439	2·438
273	1·833	2·397	2·395
263	1·595	2·347	2·344
253	1·341	2·295	2·291
243	1·047	2·233	2·230
233	0·714	2·167	2·161
223	0·361	2·093	2·087
213	0·977 − 1	2·007	2·007
203	0·563 − 1	1·915	1·921
193	0·030 − 1	1·807	1·810

$\varrho = 2{\cdot}012 \quad \mu = 0{\cdot}208$

Benzol.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·424	2·043	2·047
283	1·654	2·117	2·116
293	1·874	2·185	2·182
303	2·073	2·246	2·243
313	2·255	2·302	2·297
323	2·430	2·353	2·350
333	2·590	2·400	2·397
343	2·739	2·445	2·441
353	2·877	2·474	2·482

$\varrho = 1{\cdot}620 \quad \mu = 0{\cdot}300$

Nitrobenzol.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
[323	0·023 − 1	1·935	1·924]
333	0·314	2·010	2·011
343	0·620	2·076	2·080
353	0·877	2·142	2·139
363	1·106	2·190	2·189
373	1·320	2·238	2·236

$\varrho = 1{\cdot}941 \quad \mu = 0{\cdot}223$

Toluol.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	0·834	2·112	2·109
283	1·095	2·173	2·170
293	1·350	2·229	2·229
303	1·567	2·280	2·280
313	1·770	2·327	2·327
323	1·963	2·371	2·372
333	2·144	2·412	2·415
343	2·309	2·451	2·453

[1]) Interpoliert nach den Messungen von Regnault (L. B. R.) und Drucker, Jiméno u. Kangro, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 513 (1915).

[2]) Oberhalb $T = 273$ nach Thorpe u. Rodger. — Von $T = 253$ abwärts den bereits erwähnten, noch nicht veröffentlichten Messungen entnommen, die Herr Prof. Guzmán vor einigen Jahren gemeinsam mit mir angestellt hat. Zwischen 273 und 253 interpoliert.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
353	2·464	2·488	2·490
363	2·607	2·524	2·522
373	2·741	2·556	2·555
383	2·876	2·587	2·585

$\varrho = 1{\cdot}915 \quad \mu = 0{\cdot}233$

Brom.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
273	1·810[1])	1·899	1·898
283	2·040	1·952	1·952
293	2·240	1·988	1·999
303	2·424	2·040	2·043
313	2·588	2·081	2·082
323	2·746	2·119	2·119

$\varrho = 1{\cdot}471 \quad \mu = 0{\cdot}236$

Chlorwasserstoff[2]).

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
163	2·140	2·254	2·254
168	2·292	2·272	2·273
173	2·431	2·290	2·290
178	2·560	2·307	2·308
183	2·693	2·324	2·324
188	2·828	2·341	2·342
193	2·952	2·357	2·357

$\varrho = 1{\cdot}982 \quad \mu = 0{\cdot}127$

Quecksilber.

T	$\log p$	$\log \varphi$	$\log \varphi_{ber}$
353	0·964 — 2	1·888	1·891
373	0·432 — 1	1·913	1·911
393	0·853 — 1	1·934	1·941
413	0·247	1·952	1·945
433	0·604	1·968	1·960
453	0·925	1·982	1·974
473	1·226	1·993	1·987
493	1·500	2·002	1·998
513	1·752	2·009	2·009
533	1·985	2·016	2·018
553	2·198	2·024	2·028
573	2·396	2·030	2·035
593	2·579	2·038	2·043
613	2·748	2·046	2·050

$\varrho = 1{\cdot}935 \quad \mu = 0{\cdot}042$

Wasser.

T	$\log p$	$\log \varphi$[3])	$\log \varphi_{ber}$
273	0·661	1·746	—
283	0·955	1·885	1·870
293	1·245	1·997	1·989
303	1·513	2·096	2·093
313	1·744	2·183	2·179
323	1·967	2·259	—
333	2·175	2·324	2·330
343	2·369	2·390	2·394
353	2·552	2·447	2·449
363	2·721	2·503	2·500
373	2·881	2·548	—

Aus diesen Tabellen geht hervor, dass die Formel (2) in recht weitem Umfange zutrifft[4]). Doch gilt sie sicher nicht streng, und es

[1]) Extrapoliert.

[2]) Mc Intosh, Steele u. Archibald, Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 129 (1906).

[3]) In diesem Falle wurde anstatt der linearen die erweiterte Formel:

$$\log \varphi = 1{\cdot}443 + \left(0{\cdot}1816 + \frac{75{\cdot}20}{T}\right) \log p$$

benutzt.

[4]) Um eine Vorstellung von der Genauigkeit der Übereinstimmung zwischen Formel und Messungsergebnis zu erhalten, erinnere man sich, dass 0·004 Einheiten des dekadischen Logarithmus rund 1 % des Numerus entsprechen.

ist anzunehmen, dass sie nur die vereinfachte Form einer Beziehung von weitreichender Gültigkeit darstellt, die vermutlich die Gestalt:

$$\log \varphi = a + \log [f(p)] \quad \text{oder} \quad \varphi = a' . f(p) \tag{3}$$

haben wird. Denn entsprechend unserer schon mehrfach erwähnten Vorstellung von der komplexen Konstitution aller flüssigen Stoffe sollte die Beziehung der Fluidität zu den Konzentrationen der einzelnen Komplexe — wie dies schon früher dargelegt worden ist[1]) — die Gestalt haben:

$$\varphi . d = \varphi_1 d_1 + \varphi_2 d_2 + \cdots, \tag{4}$$

wo φ_1, φ_2 usw. und d_1, d_2 usw. die Partialwerte von Fluidität und Dichte der einzelnen Komplexe sind. Diese Partialdichten stehen an Stelle der Partialkonzentrationen, gemäss der Formel:

$$\Sigma c = c_1 + c_2 \ldots, \tag{5}$$

welche die Summe dieser Konzentrationen, d. h. die molare Gesamtkonzentration der Flüssigkeit ausdrückt[2]). Diese Partialkonzentrationen sind den Partialdampfdrucken proportional zu setzen, und wir erhalten dann:

$$\Sigma c = k_1 p_1 + k_2 p_2 \cdots = k_1 p_1 + k_2 . k_2 p_1^2 + k_3 . k_3 p_1^3 \ldots \tag{6}$$

Ist nun die Fluidität gleich der Summe der Partialwerte nach Formel (4), so wird:

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= A(\varphi_1 k_1 p_1 + \varphi_2 k_2 p_2 \ldots) \\ &= A_1 [\varphi_1 k_1 p_1 + (\varphi_2 k_2 k_2) p_1^2 + (\varphi_3 k_3 k_3) p_1^3 \ldots], \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

und es wird in vielen Fällen, wie die Beispiele zeigen, nahezu richtig sein, an Stelle des Klammerausdrucks den Durchschnittswert $\varphi' . p^{\mu}$ zu setzen.

Der Exponent μ hat übrigens ein gewisses Interesse. Er liegt im allgemeinen um 0·2 herum[3]), würde also, wenn es sich um eine einheitliche, nicht aus verschiedenen Komplexen bestehende Flüssigkeit

---

[1]) Drucker u. Kassel, Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 376 (1910). — φd ist nichts anderes als der reziproke Wert der Zeit des Auslaufs aus Kapillaren. Helmholtz hat die Grösse $\frac{1}{t} = \varphi d$ in der Reibungstheorie benutzt.

[2]) Drucker, Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 615 (1909).

[3]) Da es sich zunächst nur um einen rohen Mittelwert handelt, wollen wir es uns versagen, Vergleichungen der Werte von μ (und auch von ϱ) anzustellen, zu denen die gefundenen Zahlen aufzufordern scheinen. Nebenbei sei übrigens erwähnt, dass schon eine leichte Erweiterung der Formel (2), z. B.:

$\log \varphi = \varrho + \mu \log p + \vartheta (\log p)^2$ oder $\log \varphi = \varrho + (\mu + r T^{-2/3}) \log p$

empirisch merklich weiter reicht.

handelte, auf etwa vier- bis fünffach polymere Substanz deuten — vorausgesetzt, dass der Dampf monomer ist. Nun kommen in Konstitutionshypothesen, die auf statische Eigenschaften begründet sind[1]), häufig gleichbedeutende Zahlenkoeffizienten vor, die etwa zwischen vier und sieben liegen. Ohne darauf einzugehen, ob und inwieweit diese Hypothesen für zulässig oder zweckmässig zu gelten haben, darf man doch daraus schliessen, dass die analoge Behandlung statischer Eigenschaften auf quantitativ ähnliche Grössenbeziehungen führt wie hier die Verwertung der Fluidität. Dies ist wieder ein Zeichen dafür, dass — wie eingangs bemerkt wurde — der dynamische Charakter der Fluidität oft nur sekundären Einfluss auf ihre konstitutiven Beziehungen hat.

III. Fluidität von flüssigen Gemischen.

Die soeben wieder erwähnte Formel (4):

$$\varphi d = \varphi_1 d_1 + \varphi_2 d_2 \ldots$$

hatte sich bereits früher[2]) als der zurzeit beststimmende Ausdruck der Fluidität von Gemischen erwiesen. Es ist ihr jedoch von anderen Autoren keine Beachtung geschenkt worden, und wie es scheint, hat niemand sie erwähnt. Dagegen haben später Dolezalek und Schulze[3]) auf Grund einer der unsrigen nahe verwandten Anschauung von der Konstitution flüssiger Stoffe eine andere Formel aufgestellt, in der ein neuer Koeffizient der Reibung für eine binäre Verbindung eingeführt wird, der sich — da sie mit der Reibung und nicht mit der Fluidität rechnen — als die Wurzel des Produktes der Komponentenviskositäten darstellt:

$$\eta_x = \sqrt{\eta_1 \cdot \eta_2}.$$

Diese Formel wird an den Gemischen von Chloroform mit Äther geprüft, indem die anderweit berechneten Molenbrüche der Komponenten und der angenommenen Verbindung benutzt werden.

Die von Dolezalek eingeführte Annahme, dass die Komponenten praktisch im monomeren Zustande vorhanden sind und nur eine Verbindung im Molarverhältnis 1 : 1 bilden, ist sicher viel enger als die unsere, und ich halte es auch nicht für wahrscheinlich, dass man mit ihr auskommen wird. Da sie aber vorläufig die Reibungskurven ziem-

[1]) z. B. die jetzt ziemlich vergessenen, auch etwas willkürlichen Berechnungen von de Heen.

[2]) Drucker u. Kassel, loc. cit.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 73 (1913). Die Formel ist bezüglich der Konzentration quadratisch, wie die von Drucker [Zeitschr. f. physik. Chemie **52**, 679 (1905)] seinerzeit für die Oberflächenspannung aufgestellte.

lich gut zu berechnen erlaubt, so sei doch darauf hingewiesen, dass die lineare Formel von Drucker und Kassel [Gleichung (8)] den Tatsachen selbst unter der Annahme von Dolezaleks Molenbrüchen mindestens ebenso gut gerecht wird.

Nach dieser Formel ergibt sich die Fluidität des binären Gemisches zu:

$$\varphi = \frac{\varphi_1 d_1 n_1 + \varphi_2 d_2 n_2 + \varphi_3 d_3 n_3}{d}, \qquad (8)$$

wenn d die Dichte des Gemisches, d_1, d_2, d_3 die der Einzelkomponenten und der Verbindung, n_1, n_2, n_3 die zugehörigen wahren Molenbrüche bedeuten. Für Äther-Chloroform bei 20° ist nun $\varphi_1 = 177{\cdot}1$ (Chloroform), $\varphi_2 = 426{\cdot}0$ (Äther), $d_1 = 1{\cdot}4846$, $d_2 = 0{\cdot}71305$, $d_3 = 1{\cdot}081$ (Verbindung, berechnet von Dolezalek und Schulze). Hiernach erhalten wir für φ_3 die Zahlen der folgenden Tabelle, wo q_c der analytische Molenbruch des Chloroforms ist und die Werte ν_1, ν_2, ν_3 nach Dolezalek und Schulze angenommen sind.

Äther-Chloroform [1]).

q_c	φ	d	φ_3	$(\varphi d)_{ber.}$	$(\varphi d)_{gef.}$	Δ	Δ'
0·1	373·0	0·7776	132	290·8	290·0	+ 0·1 %	— 1·1 %
0·2	328·0	0·8449	142	276·9	277·0	— 0·1 „	— 1·6 „
0·3	286·5	0·9153	149	260·3	262·3	— 0·8 „	— 2·3 „
0·4	253·0	0·9890	146	249·0	250·3	— 0·5 „	— 1·2 „
0·5	228·6	1·0647	151	239·9	243·4	— 1·4 „	— 0·9 „
0·6	210·4	1·1423	149	238·2	240·5	— 1·4 „	0·0 „
0·7	196·4	1·2232	148	241·6	240·4	+ 0·5 „	+ 1·4 „
0·8	186·0	1·3073	114	248·2	243·2	+ 2·0 „	+ 2·1 „
0·9	177·3	1·3948	47	255·4	247·4	+ 3·2 „	+ 1·1 „

φ_3 ist nahezu konstant, abgesehen von den Werten am Chloroformende, wo nach Dolezaleks Annahme die Berechnung wegen

[1]) Ist q_c der analytische Molenbruch von Chloroform, so lauten die Zahlen der wahren Molenbrüche für Chloroform (ν_1), Äther (ν_2) und Verbindung (ν_3) entsprechend der untenstehenden Tabelle.

q_c	ν_1	ν_3	ν_2
0·1	0·0296	0·892	0·0782
0·2	0·0710	0·768	0·1613
0·3	0·1304	0·627	0·242
0·4	0·216	0·478	0·306
0·5	0·334	0·334	0·331
0·6	0·478	0·216	0·306
0·7	0·627	0·1304	0·292
0·8	0·768	0·0710	0·1613
0·9	0·892	0·0296	0·0782

komplexen Zustandes des Chloroforms nicht mehr genau richtig sein kann. Benutzen wir den Mittelwert $\varphi_3 = 142$, so berechnen sich die beigefügten Werte für $\varphi . d$, deren Differenz gegen die gefundenen Werte in der folgenden Kolumne Δ verzeichnet sind. Unter Δ' führen wir die entsprechenden relativen Abweichungen der von Dolezalek und Schulze berechneten Viskositäten von den gefundenen an. Man kann wohl nicht behaupten, dass diese geringer seien, als unsere Formel sie ergibt.

Ein zweites System, Aceton-Chloroform, erlaubt eine weitere Prüfung. Hier sind allerdings die Temperaturen für die Fluidität und das Gleichgewicht im Gemisch nicht ganz dieselben. Die Gleichgewichte hat Dolezalek unter der Annahme einer Verbindung im Verhältnis 1 : 1 aus den Dampfdruckmessungen von Zawidzki[1]) für $t = 39{\cdot}2^0$ berechnet, während die Fluiditäten von Faust[2]) bei 35^0 gemessen sind. Ausserdem sind die Dichten etwas unsicher, da Faust nur die Gemische von 50 Molarprozenten, und zwar für die Temperaturen -10^0, 0^0, $+25^0$, $+50^0$ angibt, deren Werte auf einer Kurve dritten Grades liegen. Wir müssen also mittels dieser Kurve die Dichte für $t = 35^0$ interpolieren und mit dieser Zahl und den Einzelwerten für die Komponenten nochmals eine Interpolationskurve ziehen. Bezeichnen wir wie oben die Fluiditäten von Chloroform, Äther und der Verbindung mit φ_1, φ_2, φ_3, die Dichten mit d_1, d_2, d_3, die wahren Molenbrüche mit n_1, n_2, n_3 (nach Dolezalek), die gemessenen Werte der Gemische mit φ und d, so ist wieder:

$$\varphi . d = \varphi_1 d_1 n_1 + \varphi_2 d_2 n_2 + \varphi_3 d_3 n_3 ,$$

und wir können das Produkt $\varphi_3 d_3$ berechnen. Tut man dies, immer unter Vernachlässigung des Einflusses der Temperaturdifferenz von rund 4^0, so ergibt sich folgende Tabelle, in der q_c den analytischen Molenbruch des Chloroforms bedeutet.

Bei diesen Rechnungen aber wie auch bei denen des Abschnittes II ist ausser acht gelassen, dass die Reibung vermöge der bei ihr eintretenden Schichtdehnung eine Verschiebung des Komplexzustandes bewirkt[3]). Dieser Einfluss, der ja in manchen Fällen geringfügig sein kann, darf aber bei einer vollständigen Formel nicht ausser Betracht bleiben, und es ist schon früher[3]) eine Reihe von Beispielen genannt worden, die zeigen, dass er unter Umständen eine sehr wichtige Rolle

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 129 (1900).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 97 (1912).
[3]) Drucker u. Kassel, loc. cit. S. 381. — Vgl. Einleitung.

spielen kann. Zu den Fällen binärer Gemische sind seitdem noch einige besonders schlagende Beispiele hinzugekommen, von denen die Resultate der von Kurnakow[1]) an Senfölgemischen und an Chloralhydrat angestellten Messungen erwähnt seien. Bei Fällen wie diesen wird jede irgendwie gebildete einfache Mischungsformel binären oder ternären Charakters — der wegen der notorisch eintretenden Verbindung angezeigt ist — versagen. Sie beweisen vielmehr aufs neue die damals vertretene Ansicht, dass abnorm grosse Reibung nicht nur auf das Vorhandensein mehrerer Komponenten — bei reinen Stoffen also mehrerer Komplexstufen —, sondern auf deren Umwandlungsfähigkeit, die während des Reibungsvorganges einen Aufwand von Energie verlangt, und damit auf das Vorhandensein relativ grosser Mengen niederer Verbindungsstufen hinweist.

Aceton-Chloroform.

$\varphi_1 = 200{\cdot}0$, $\varphi_2 = 389{\cdot}0$. $d_1 = 1{\cdot}442$, $d_2 = 0{\cdot}763$.

q_c:	φ	d	φd	ν_1	ν_2	ν_3	$\varphi_3 d_3$	$(\varphi d)_{ber.}$	Δ
0·1	341·1	0·838	286·0	0·043	0·897	0·060	122	287·7	+ 0·6 %
0·2	307·8	0·907	279·0	0·108	0·780	0·112	156	279·3	+ 0·1 „
0·3	279·5	0·980	274·0	0·194	0·655	0·151	157	272·9	— 0·4 „
0·4	256·4	1·052	269·6	0·297	0·530	0·173	154	268·9	— 0·3 „
0·5	238·7	1·122	267·7	0·409	0·409	0·182	157	266·5	— 0·4 „
0·6	225·2	1·187	267·3	0·528	0·294	0·178	157	266·1	— 0·4 „
0·7	215·2	1·252	269·5	0·653	0·193	0·154	155	268·6	— 0·3 „
0·8	208·0	1·316	273·7	0·777	0·112	0·111	149	273·9	+ 0·1 „
0·9	202·6	1·379	279·6	0·897	0·048	0·055	146	280·9	+ 0·5 „

Die Werte von $\varphi_3 d_3$ sind — vom ersten abgesehen — praktisch konstant. Nimmt man ihren Mittelwert $\varphi_3 d_3 = 150$, so berechnen sich damit die Werte $(\varphi d)_{ber.}$, die, wie man sieht, noch weniger von den gemessenen Zahlen abweichen als bei Äther-Chloroform, trotz der vergrösserten Unsicherheit der Rechnung.

Wir wollen nicht behaupten, dass die Berechnung der Molenbrüche unter den einfachen Annahmen Dolezaleks einwandfrei richtig sei[2]), vielmehr in ihr nur eine Näherung an die richtigen Verhältnisse erblicken, die vielleicht in den vorliegenden Fällen weiter geht als in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 481 (1913); **85**, 401 (1913); **88**, 401 (1914).

[2]) Ich habe schon mehrmals meine Ansicht über die Auffassung der Konstitution von flüssigen Stoffen dahin ausgesprochen, dass Dolezaleks Annahme zu eng ist und durch die von mir vertretene ersetzt werden muss. Dass sie aber vorläufig leichter als die meine eine rechnerische Behandlung gestattet, soll gern zugegeben werden.

denen anderer Systeme, die noch nicht berechnet sind. Wie dem aber sei, nehmen wir Dolezaleks Werte an, so stimmt unsere lineare Formel für die Fluidität im Falle der beiden Gemische von Chloroform mit Äther und Aceton sehr gut mit den Tatsachen, so dass wir behaupten dürfen, dass ihr bis jetzt die quadratische Formel der Viskosität nach Dolezalek nicht überlegen, vielmehr höchstens gleichwertig sei.

IV. Fluidität und Schmelzwärme.

Die (oben diskutierte) weitgehende Analogie von Fluidität und Dampfdruck, die fast vergessen macht, dass die Fluidität zu den nichtstatischen Eigenschaften gehört, führt noch zu weiteren Schlüssen. Es ist soeben von der Beziehung der Reibungsarbeit zur Konstitution die Rede gewesen, die darin bestehen muss, dass durch die (bei der Reibungsbewegung auftretende) Zugkraft eine Dehnung der Flüssigkeit bewirkt wird, deren Grösse von der (mit Volumänderung verbundenen) Umwandlung der (die Flüssigkeit bildenden) Komplexe abhängt. Die Reibungsarbeit muss demnach ein Ausdruck für die (hierbei geleistete) Umwandlungsarbeit sein. Da sie andererseits auch den Fluiditätskoeffizienten enthalten muss, so besteht eine Beziehung zwischen diesem und der Umwandlungsarbeit, d. h. Umwandlungswärme. Wir sind vorläufig nicht in der Lage, diese Umwandlungswärme, die sich ja als eine komplizierte Summe darstellt, mittels der Gleichgewichtskoeffizienten der vielen Komplexstufen zu berechnen, weil uns diese ja noch unbekannt sind; aber wir können näherungsweise annehmen, dass wir einen mittleren Wert für sie aus dem Fluiditätskoeffizienten ableiten können, wenn wir diesen als mittleres Mass einer Summe von Komplexkonzentrationen, mithin näherungsweise als Ausdruck eines Mittelwertes der Komplexgleichgewichte betrachten, wie das in Abschnitt II bereits geschehen ist.

Machen wir diese natürlich nur vorläufig mangels jeder anderen Ansatzmöglichkeit erlaubte Annahme, so können wir aus der Temperaturabhängigkeit der Fluidität einen vorläufigen Wert für die Komplexumwandlungswärme ableiten, in derselben Weise, wie man andere Wärmetönungen mittels der van 't Hoffschen Formel:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

berechnet.

Eine Stütze für diese manchem zunächst vielleicht zu kühn er-

scheinende Hypothese finden wir eben in dem engen Zusammenhange der Fluidität mit dem Dampfdrucke.

Über die Grösse dieser mittleren Komplexumwandlungswärmen wissen wir zunächst noch nichts; nur eine Vermutung ist möglich. Diese geht dahin, dass sie in die Grössenordnung der Schmelzwärme fällt, die ja im Sinne der hier vertretenen Auffassung auch als Komplexumwandlungswärme zu gelten hat.

Es ist demnach geprüft worden, ob die in der Formel:

$$\frac{d \ln \varphi}{dT} = \frac{W}{RT^2} \tag{9}$$

auftretende Wärmetönung W Werte zeigt, die der Schmelzwärme nahe liegen[1]).

Die Berechnung gestaltet sich sehr einfach. Wir haben, da wir mit dekadischen Logarithmen rechnen, den Modul 2·303 einzuführen und, da $R = 1{\cdot}985$ pro Mol in Kalorien ist, diese Zahl noch durch das jeweilige Molargewicht M zu dividieren, um den spezifischen Wert zu erhalten.

Da es sich doch nur um eine Näherung handelt, rechnen wir mit Intervallen, so dass sich ergibt:

$$W = \frac{(\log \varphi_2 - \log \varphi_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \frac{4{\cdot}571}{M}, \tag{10}$$

wo: $$4{\cdot}571 = 1{\cdot}985 \cdot 2{\cdot}303.$$

Die benutzten Zahlen für φ sind meist der letzten Auflage von Landolt-Börnstein-Roth entnommen; wo nichts anderes bemerkt wird, sind sie von Thorpe und Rodger gemessen. Unter w' steht die Schmelzwärme, wie sie entweder thermisch oder kryoskopisch gefunden worden ist, ihr Index bedeutet die zugehörige absolute Temperatur.

Äthylenbromid.

T	$\log \varphi$	w
282·5	1·6868	
		14·9
293·6	1·7689	
		14·4
304·2	1·8385	
		13·9
324·8	1·9563	
		12·8
346·5	2·0602	
		13·1
378·7	2·1904	
		13·0
399·7	2·2638	

$w'_{281} = 13{\cdot}0.$

Benzol.

T	$\log \varphi$	w
280·7	2·1006	
		33·0
292·4	2·1811	
		31·6
305·1	2·2576	
		30·7
324·7	2·3611	
		29·6
348·4	2·4667	

$w'_{278} = 30{\cdot}2.$

[1]) Diese Berechnung ist bereits vor mehreren Jahren von Herrn Prof. Guzmán publiziert worden (Anales de la Sociedad Española de Fisica y Quimica Tom. XI, 1913). — Die Überlegungen haben wir damals gemeinsam angestellt.

Chloroform.

T	$\log \varphi$	w
273·3	2·1525	14·3
288·9	2·2258	14·3
309·8	2·3125	14·5
329·9	2·3870	

$w'_{312} = 19{\cdot}1.$

Äthyläther.

T	$\log \varphi$	w
279·7	2·5588	20·6
284·8	2·5802	19·0
294·8	2·6169	20·8
298·5	2·6308	21·5
305·0	2·6560	

$w'_{156} = 27{\cdot}0.$

Schwefelkohlenstoff.

T	$\log \varphi$	w
273·4	2·3603	15·8
287·9	2·4088	15·8
292·9	2·4245	12·2
298·3	2·4370	17·3
319·0	2·4994	

$w'_{190} = 18{\cdot}8.$

Essigsäure.

T	$\log \varphi$	w
303·9	1·9878	43·5
330·5	2·1391	42·6
357·5	2·2673	43·3
385·6	2·3829	

$w'_{290} = 46{\cdot}3.$

Buttersäure.

T	$\log \varphi$	w
276·2	1·6717	33·3
332·4	2·0636	31·0
374·6	2·2654	32·1
428·8	2·4741	

$w'_{273} = 28{\cdot}4.$

Brom.

T	$\log \varphi$	w
273·6	1·9017	23·1
283·5	1·9530	22·3
289·2	1·9802	22·1
299·0	2·0241	21·8
308·9	2·0647	21·7
319·2	2·1045	22·1
329·4	2·1420	

$w'_{266} = 16{\cdot}2.$

Tetrachlorkohlenstoff.

T	$\log \varphi$	w
273·7	1·8739	17·0
288·0	1·9776	16·4
294·3	2·0186	15·8
308·3	2·1008	15·5
347·3	2·2905	

$w'_{148} = 41{\cdot}1.$ (!)

Nitrobenzol[1]**.**

T	$\log \varphi$	w
288·1	1·6336	25·5
300·6	1·7328	24·8
314·6	1·8315	

$w'_{278} = 22{\cdot}6.$

Formamid.

T	$\log \varphi$	w
273·1	1·1219[2])	111·4
349·6	1·9015[2])	
378·1	2·1146[3])	77·0
393·1	2·1911[3])	

$w'_{273} = 38{\cdot}4.$

Paraldehyd[2]**.**

T	$\log \varphi$	w
283·1	1·8160	26·0
349·6	2·3206	

$w'_{286} = 25{\cdot}0.$

[1]) Eigene unveröffentlichte Messungen.
[2]) Drucker u. Kassel, loc. cit.
[3]) Dunstan u. Mussell, Journ. Chem. Soc. **97**, 1935 (1910).

Bromoform.

T	$\log \varphi$	w
287·8	1·6430	9·4
300·7	1·7203	9·6
316·5	1·8080	

$w' = 10{\cdot}9.$

Dimethylanilin[1]**.**

T	$\log \varphi$	w
287·8	1·7852	—
289·4	1·8052	23·5
299·9	1·8804	23·5
315·1	1·9784	

$w'_{275} = 25{\cdot}9.$

Acetophenon[1]**.**

T	$\log \varphi$	w
285·1	1·6421	28·2
300·6	1·7757	26·7
312·9	1·8671	

$w'_{295} = 33{\cdot}1.$

Cyklohexan.

T	$\log \varphi$	w
278·8	1·9259	38·4
285·1	1·9792	36·0
301·8	2·1013	36·3
315·9	2·1952	

$w'_{279} = 71{\cdot}7.$ (!)

Quecksilber.

T	$\log \varphi$	w
251·6	1·7286	3·34
254·9	1·7361	3·20
273·0	1·7726	3·12
283·1	1·7905	3·26
372·0	1·9112	2·73
397·0	1·9314	3·92
427·0	1·9618	

$w'_{284} = 2{\cdot}8.$

Ameisensäure.

T	$\log \varphi$	w
280·6	1·6222	83·9
289·0	1·7093	76·9
297·2	1·7831	76·4
313·4	1·9167	70·4
329·3	2·0262	68·1
353·2	2·1631	66·5
380·2	2·2479	

$w'_{265} = 57{\cdot}4.$ (!)

Jodwasserstoff[2]**.**

T	$\log \varphi'$	w
223·3	0·830 — 1	5·2
229·6	0·8471 — 1	5·9
236·4	0·8687 — 1	

$w' = 4{\cdot}8.$

Chlorwasserstoff[2]**.**

T	$\log \varphi'$	w
165	2·261	13·0
175	2·297	13·7
185	2·333	

$w' = 10{\cdot}3.$

Bromwasserstoff.

T	$\log \varphi'$	w
186·8	0·0041	4·7
193·7	0·057	5·0
199·4	0·070	

$w' = 7{\cdot}4.$

Kohlendioxyd.

T	$\log \varphi$	w
278·1	3·0343	5·8
283·1	3·0696	6·1
288·1	3·1057	7·3
293·1	3·1475	10·0
298·1	3·2041	15·0
302·1	3·2684	

$w'_{217} = 43{\cdot}8.$ (!)

[1]) Eigene unveröffentlichte Messungen.

[2]) φ nur relativ bekannt. Mc Intosh, Archibald, Steele, loc. cit.

Stickstoffperoxyd.
($M = 46$.)

T	$\log \varphi$	w
273·8	2·2759	36
288·4	2·3477	

$w'_{283} = 34$.

Pyridin[1]**.**

T	$\log \varphi$	w
293·2	2·030	23
298·1	2·053	

$w'_{293} = 22{\cdot}1$.

Wismut[2]**.**

T	$\log \varphi$	w
556	1·7905	4·1
603	1·8170	4·9
638	1·8374	

$w'_{540} = 12{\cdot}5$. (!)

Zinn[3]**.**

T	$\log \varphi$	w
553	1·7753	13
630	1·8477	18
662	1·8828	

$w'_{590} = 14$.

Anilin[4]**.**

T	$\log \varphi$	w
373	2·1606	43·0
398	2·3083	
293	1·3504	36·5
333	1·8084	

$w'_{267} = 21{\cdot}0$. (!)

Paraxylol.

T	$\log \varphi$	w
283	2·1266	22·5
293	2·1890	20·2
303	2·2413	
313	2·2895	19·9
323	2·3350	
333	2·3794	18·3
343	2·4166	
353	2·4537	19·7
363	2·4892	
373	2·5230	
383	2·5558	19·9
393	2·5865	20·2
403	2·6160	

$w'_{289} = 39{\cdot}3$.

Wasser.

T	$\log \varphi$	w
273	1·7455	276
283	1·8857	235
293	1·9974	224
303	2·0970	207
313	2·1829	197
323	2·2596	177
333	2·3247	188
343	2·3899	177
353	2·4473	180
363	2·5026	

$w'_{273} = 79{\cdot}5$.

Silbernitrat.

T	$\log \varphi$	w
517	1·423	23
548	1·516	17
582	1·584	13
615	1·629	

$w'_{489} = 17{\cdot}6$[2]).

---

[1]) 25° Hartley, 20° Tsakalotos, Bull. Soc. Chim. [4] **3**, 242 (1908).

[2]) Guinchant, $w' = 15{\cdot}2$ bei 491 nach Goodwin u. Kalmus.

[3]) Plüss, Zeitschr. f. anorg. Chemie **93**, 1 (1915).

[4]) Die beiden ersten Zahlen nach Kurnakow u. Kwjat, Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 401 (1914), die anderen nach Wijkander (L. B. R.). Die Zahl w, welche doppelt so gross ist wie die direkt gefundene, entspricht andererseits dem nach Forcrands bekannter Regel $\frac{L + w}{T} = 30$ berechneten Werte.

Natriumnitrat.

T	$\log \varphi$	w
610	1·596	50
629	1·642	49
679	1·750	41
768	1·879	

$w'_{606} = 45{\cdot}3.$

Kaliumnitrat.

T	$\log \varphi$	w
620	1·554	52
650	1·639	42
691	1·724	44
779	1·883	

$w'_{612} = 47{\cdot}4$[1]).

Lithiumnitrat.

T	$\log \varphi$	w
532	1·253	75
557	1·347	72
590·5	1·457	68
617	1·532	

$w'_{523} = 88{\cdot}5.$

Kaliumbichromat.

T	$\log \varphi$	w
670	0·873	18·6
690	0·925	19·0
710	0·975	21·1
730	1·028	25·0
760	1·115	23·9
780	1·178	

$w'_{670} = 29{\cdot}8.$

Bleichlorid[2]).

T	$\log \varphi$	w
771	0·257	37·7
791	0·332	33·6
811	0·396	27·1
831	0·445	21·5
861	0·500	18·0
881	0·529	

$w'_{758} = 20{\cdot}9$[2]).

Bleibromid.

T	$\log \varphi$	w
645	0·992	27·2
665	1·094	17·8
685	1·157	16·5
705	1·212	18·5
735	1·298	21·5
765	1·390	

$w'_{663} = 12{\cdot}3$[3]).

Es zeigt sich also, dass in der Tat die berechneten Wärmetönungen von der Grössenordnung der Schmelzwärme sind, ja häufig praktisch mit ihr zusammenfallen. Dies rechtfertigt die oben ausgesprochene Ansicht, dass die Umwandlung von Komplexen in einer Flüssigkeit eine der Schmelzung wesensverwandte Erscheinung ist, mithin in der Schmelzung und Erstarrung ebenfalls eine Umwandlung von Polymeriestufen erblickt werden darf.

Die gröberen der vorhandenen Abweichungen lassen keine bestimmte Regelmässigkeit erkennen, und speziell die landläufige Unterscheidung zwischen normalen — d. h. monomeren — und assoziierten Flüssigkeiten versagt hier vollkommen, da einerseits ausser Wasser,

[1]) Person, $w' = 25{\cdot}5$ bei 581 Goodwin u. Kalmus.
[2]) Ehrhardt, $w' = 18{\cdot}5$ bei 476 Goodwin u. Kalmus.
[3]) Ehrhardt, $w' = 9{\cdot}9$ bei 661 Goodwin u. Kalmus.

Ameisensäure und Formamid auch Cyklohexan, Tetrachlorkohlenstoff und Paraxylol merkliche Differenz der beiden Wärmetönungen zeigen, andererseits bei typischen „assoziierten" Stoffen wie Essigsäure, Stickstoffperoxyd und auch einigen geschmolzenen Salzen fast völlige Gleichheit vorliegt.

Wenn also hiernach in den weitaus meisten Fällen die (als Näherungsmass der mittleren Komplexität betrachtete) Fluidität auf eine (der Schmelzwärme sehr nahe gleiche) Umwandlungsenergie führt, so folgt der wichtige Schluss, dass die (bei der Schmelzung auftretende) Wärmetönung in erster Annäherung nur von der Wärmetönung bestimmt wird, welche zur Umwandlung von Komplexstufen nötig ist — in gewöhnlicher Ausdrucksweise der Disgregationswärme der Molekeln —, nicht aber von einer Energie, welche von der Aufhebung der Orientierung von Kristallmolekeln im Raumgitter herrührt. Diese Aufhebung der Orientierung von Molekeln im Raumgitter des Kristalls erfordert also einen meist ganz unbedeutenden Energieaufwand.

Dieses Ergebnis steht durchaus in Übereinstimmung mit der von Marc aufgefundenen Tatsache, dass minimale Zusätze von Fremdstoffen zu einer Schmelze oder Lösung, die die Schmelzwärme keinesfalls merklich beeinflussen können, oft sehr erheblichen Einfluss auf die Kristallstruktur zeigen.

Zusammenfassung.

Die vorstehenden Darlegungen können nicht den Anspruch erheben, als eine zusammenhängende theoretische Behandlung der physikalisch-chemischen Bedeutung der Reibungserscheinung flüssiger Stoffe betrachtet zu werden. Ich habe darum, trotzdem sie wenigstens zum grössten Teile seit mehreren Jahren ausgearbeitet sind, ihre Publikation bisher unterlassen, um sie erst noch theoretisch und experimentell abzurunden, und würde sie auch jetzt noch zurückhalten, wenn sich irgend absehen liesse, ob und wann es mir möglich sein wird, die erforderlichen Untersuchungen anzustellen. Als Ergebnis dieser Betrachtungen dürfen wohl folgende Sätze ausgesprochen werden:

1. Die Reibung von Flüssigkeiten und Gasen hängt sehr eng mit Oberflächenerscheinungen zusammen; und die bei der Bewegung erfolgende Beeinflussung der einzelnen Schichten und besonders der an dem festen Hilfskörper adsorbierten Oberflächenschicht lässt sich bei Gasen an der Symbasie des Reibungskoeffizienten mit der Adsorbierbarkeit nachweisen.

2. Die Fluidität flüssiger Stoffe bei verschiedenen Temperaturen steht, soweit das vorhandene Zahlenmaterial Schlüsse erlaubt, meist in nahezu linearer Abhängigkeit von ihrem Dampfdrucke.

3. Die Fluidität binärer Flüssigkeitsgemische entspricht, sofern die durch die Bewegung bewirkte Veränderung des Komplexitätszustandes nicht ins Gewicht fällt, einer linearen Mischungsformel, auch dann, wenn gegenseitige chemische Verbindung erfolgt. In diesem Falle ist statt der binären Formel eine ternäre oder eventuell höhere Formel anzusetzen. Ist der Komplexitäts- oder Verbindungszustand jedoch empfindlich gegen die bei der Bewegung erfolgende Volumänderung, so kann eine Mischungsformel überhaupt nicht aufgestellt werden.

4. Der Temperaturkoeffizient der Fluidität gestattet — analog der thermodynamischen Ableitung der Verdampfungswärme aus dem Dampfdrucke — eine Wärmetönung zu berechnen, die der Schmelzwärme nahe liegt und sehr häufig praktisch mit ihr gleich ist.

5. Die bei der räumlichen Orientierung eines Kristalls auftretende Wärmetönung bildet meist nur einen kleinen Bruchteil der ganzen Erstarrungswärme.

Berlin, 28. August 1916.

Theorie der elektrolytischen Bestimmung der Halogene als Halogensilber.

Von

A. H. W. Aten.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 1. 17.)

Während die elektrolytische Bestimmung der Halogene als Halogensilber vom analytischen Standpunkte vielfach untersucht worden ist[1]), ist die theoretische Seite dieser Arbeitsweise bis jetzt vernachlässigt worden.

Diese Methode besteht bekanntlich darin, dass man eine Lösung, welche Halogenionen enthält, mit einer Silberanode elektrolysiert. Das Halogen schlägt sich dabei als Halogensilber auf die Anode nieder, und deren Gewichtszunahme gibt die gesuchte Menge des Halogens.

Damit die Methode brauchbare Resultate liefert, sollen folgende Bedingungen erfüllt sein.

1. Es soll am Ende der Elektrolyse eine möglichst geringe Menge Halogenionen in der Lösung zurückbleiben.

2. Das gebildete Halogensilber soll sich festhaftend auf die Anode, nicht in die Flüssigkeit niederschlagen, es soll kein Silber von der Anode in Lösung gehen.

3. Es soll sich keine andere Silberverbindung als das gewünschte Halogenid bilden.

Wenn letztere Bedingung nicht erfüllt ist, so findet man die Gewichtszunahme der Anode zu gross, wenn die andere Silberverbindung

---

[1]) Vortmann, Monatshefte **15**, 280 (1894); **16**, 674 (1895); Specketer, Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 542 (1897), Withrow, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1356 (1906); Hildebrand, ebenda **29**, 447 (1907); Mc Cutcheon, ebenda **29**, 1445, 1460 (1907); Lukens, ebenda **29**, 1455 (1907); Goldbaum u. Smith, ebenda **30**, 1705 (1908); **32**, 1468 (1910); Gooch u. Read, Amer. Journ. of Science **28**, 435 (1909), Gooch u. Feiser, ebenda **31**, 109 (1911); Peters, ebenda **32**, 365 (1912); Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 127 (1912); Boettger, Verh. d. Ges. d. Ärzte 1913 (1914), II, 361; Goldbaum, Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 35 (1915); Smith, Elektroanalysis.

sich auf die Anode niederschlägt, zu klein, wenn dieselbe sich in der Flüssigkeit bildet.

Ersteres tritt bei der gebräuchlichen Arbeitsweise bisweilen ein. Bei der Elektrolyse eines Alkalisalzes mit Amalgamkathode findet meistens eine geringe Zersetzung des Alkaliamalgams durch Wasser statt. Die hierbei gebildeten OH-Ionen können als $AgOH$ auf die Anode niedergeschlagen werden. Man findet dadurch die Gewichtsvermehrung der Anode zu gross. Wenn man nun aber durch Erhitzen das gebildete $AgOH$ zerstört, so stimmt die Gewichtszunahme mit der gebildeten Menge Halogensilber überein.

Wenn man in dieser Weise operiert, ist die Bildung von Silberhydroxyd nicht nachteilig, sondern sogar günstig für die Genauigkeit der Analyse, wie später gezeigt werden soll.

Das Nichterfülltsein der übrigen Bedingungen verursacht stets eine zu geringe Gewichtszunahme der Anode. Es ist daher von Wichtigkeit zu untersuchen, wie diesen Bedingungen am besten genügt werden könne.

Dies kann mit Hilfe der Diffusionstheorie von Nernst geschehen[1]).

Denken wir uns eine Elektrode, an welcher ein in der Lösung vorhandenes Ion abgeschieden wird, so wird die Lösung in der Nähe der Elektrode an dem betreffenden Ion verarmen. Diese Verarmung wird durch die Diffusion des Ions und dessen Wanderung entgegengewirkt. Die Wanderung des Ions kann man ausschliessen, wenn man einen zweiten Elektrolyt zusetzt, dessen Ion nicht entladen wird. Bei genügend grossem Überschusse dieses letzteren Elektrolyten nimmt praktisch nur dieser an der Stromleitung teil. Die Bewegung des Ions, das an der Elektrode entladen wird, findet dann praktisch ausschliesslich durch Diffusion statt.

Nun muss, wenn bei der Elektrolyse ein stationärer Zustand eingetreten ist, die Menge des Ions, welche sich pro Sekunde an der Elektrode entladet, ebenso gross sein, als die, welche durch Diffusion an die Elektrode gelangt. Betrachten wir eine Elekrode von 1 qcm Oberfläche, so ist die Menge der Ionen, welche sich pro Sekunde entladet, $\frac{d}{96500}$ g-Äquivalent, wenn d die Stromdichte in Coul. ist.

[1]) Nernst, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1553 (1897); Salomon, Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 54 (1897); **25**, 365 (1898); Cottrell, ebenda **42**, 385 (1903); Grassi, ebenda **44**, 409 (1903); Brunner, ebenda **47**, 56 (1904); Nernst u. Merriam, ebenda **53**, 235 (1905).

Die pro Sekunde nach der Elektrode diffundierende Menge der Ionen wird gegeben durch:

$$\frac{D}{86400}\left(\frac{dc}{dx}\right)_e,$$

wo D der Diffusionskoeffizient pro Tag bedeutet, und $\left(\frac{dc}{dx}\right)_e$ die Konzentrationsabnahme (in der Richtung der Elektrode gerechnet) pro Zentimeter unmittelbar an der Elektrode.

Aus der Gleichheit dieser beiden Ausdrücke ergibt sich:

$$d = 1{\cdot}117\, D\left(\frac{dc}{dx}\right)_e. \qquad (1)$$

Aus dieser Grundgleichung lässt sich nun die Stromdichte an einer Silberanode in der Lösung eines Halogensalzes gegebener Konzentration ableiten.

Denkt man sich eine Silberanode in einer Lösung von $NaCl$, mit einem Überschusse eines zweiten Elektrolyten, so wird sich bei Stromdurchgang $AgCl$ bilden. Dieses wird sich auf der Anode bilden, solange die Menge der Chlorionen, welche nach der Anode diffundiert, so gross ist, wie der angewandten Stromdichte entspricht. Vergrössert man aber die Stromdichte, so wird diese einen Wert erreichen, wo die herandiffundierende Menge Chlorionen kleiner ist, als die Stromdichte. Dann wird das Silber der Anode zum Teil als Ag^+ in Lösung gehen, und in der Flüssigkeit als $AgCl$ niederschlagen. Letzteres findet streng genommen stets statt, weil das Chlorsilber nicht absolut unlöslich ist.

Nur die Chlorionen, welche an der Anode entladen werden, bilden festhaftendes Chlorsilber. Die Silberionen, welche in der Lösung $AgCl$ bilden, geben fein verteiltes Chlorsilber in der Flüssigkeit, oder schlecht haftendes auf der Anode. Diese Menge ist für die Analyse ganz oder zum Teil verloren. Es leuchtet ein, dass man die Analyse so leiten muss, dass nur $AgCl$ durch Entladung von Chlorionen an der Anode entsteht, dass man also mit einer Stromdichte arbeiten muss, welche nicht grösser ist, als durch die Diffusion der Chlorionen unterhalten werden kann.

Auf folgende Weise gelangt man zu einem Ausdruck für diese Stromdichte.

Wir nennen die Konzentration der Chlorionen in der Lösung C_1, diejenige der Silberionen C_2.

Wenn in der Lösung kräftig gerührt wird, so haben diese Konzentrationen überall denselben Wert, ausser in der Diffusionsschicht,

deren Dicke mit δ bezeichnet werde. In der Diffusionsschicht sei die Konzentration der Chlor- und Silberionen c_1 und c_2. Diese haben einen verschiedenen Wert in verschiedenen Abständen von der Anode. Unmittelbar an der Anode sind dieselben c_{1a} und c_{2a}.

Nun ist, sobald sich etwas $AgCl$ abgeschieden hat, die ganze Lösung daran gesättigt. Es gilt also:

$$C_1 C_2 = c_1 c_2 = c_{1a} c_{2a} = L, \tag{2}$$

wenn L das Löslichkeitsprodukt des $AgCl$ darstellt.

Der Zustand in der Diffusionsschicht wird nun etwa folgender sein:

Es diffundieren während der Elektrolyse Chlorionen nach der Anode, der Verlauf deren Konzentration in der Diffusionsschicht werde durch AB in Fig. 3 dargestellt.

Weil die Konzentration der Chlorionen an der Anode kleiner ist als in der Flüssigkeit, muss die Konzentration der Silberionen daselbst grösser sein. Es findet also eine Diffusion von Silberionen von der Anode in die Flüssigkeit statt. Der Verlauf der Ag^+-Konzentration werde durch CD gegeben.

Nun ist in dem Falle, wo die diffundierenden Teilchen nicht miteinander reagieren die Menge der Teilchen, welche pro Sekunde durch einen Querschnitt geht, für jeden Querschnitt die gleiche, wenn ein stationärer Zustand erreicht ist. Dies trifft hier nicht zu, denn die Silber- und Chlorionen können hier in der Diffusionsschicht $AgCl$ bilden.

Betrachtet man einen Teil der Diffusionsschicht, welche von den Querschnitten in einem Abstande x und $x + dx$ von der Anode begrenzt wird, so ist die Menge Chlorionen, welche sich beim Querschnitt x nach rechts bewegt, gleich $-D_1 \frac{dc_1}{dx}$ pro Tag.

Beim Querschnitt $x + dx$ beträgt diese Menge $-D_1 \left(\frac{dc_1}{dx} + \frac{d^2 c_1}{dx^2} dx \right)$, und die Vermehrung der Chlorionen im betrachteten Volumen beträgt demnach pro Tag: $D_1 \frac{d^2 c_1}{dx^2} dx$.

In gleicher Weise findet man für die Zunahme der Silberionen: $D_2 \frac{d^2 c_2}{dx^2} dx$.

Dies kann im stationären Zustande keine wirkliche Zunahme der Ionenmenge sein, dieselben müssen verschwinden, indem sich $AgCl$ bildet. Dies ergibt die Bedingung:

$$D_1 \frac{d^2 c_1}{dx^2} dx = D_2 \frac{d^2 c_2}{dx^2} dx. \tag{3}$$

also: $$\frac{dc_2}{dx} = \frac{D_1}{D_2}\frac{dc_1}{dx} + A \tag{4}$$

und: $$c_2 = \frac{D_1}{D_2} c_1 + Ax + B. \tag{4a}$$

Die Werte von A und B findet man in folgender Weise. Für $x = 0$, also in der nächsten Nähe der Anode, ist $c_1 = c_{1a}$ und $c_2 = c_{2a}$, woraus sich ergibt:

$$B = c_{2a} - \frac{D_1}{D_2} c_{1a}. \tag{5}$$

Für $x = \delta$, also am Ende der Diffusionsschicht ist $c_1 = C_1$ und $c_2 = C_2$. Man findet dann für A:

$$A = \frac{C_2 - \frac{D_1}{D_2} C_1 - \left(c_{2a} - \frac{D_1}{D_2} c_{1a}\right)}{\delta}. \tag{6}$$

Nennt man den Anteil der Stromdichte, der durch die Duffusion der Chlorionen verursacht wird, d_1, und den Anteil, den die Diffusion der Silberionen unterhält, d_2, so ist nach (1):

$$d_1 = 1{\cdot}117\, D_1 \left(\frac{dc_1}{dx}\right)_{x=0}, \tag{7}$$

$$d_2 = -1{\cdot}117\, D_2 \left(\frac{dc_2}{dx}\right)_{x=0}, \tag{8}$$

und für die totale Stromdichte also:

$$d = d_1 + d_2 = 1{\cdot}117 \left[D_1 \left(\frac{dc_1}{dx}\right)_{x=0} - D_2 \left(\frac{dc_2}{dx}\right)_{x=0}\right]. \tag{9}$$

Da nun $c_1 c_2 = L$, ist:

$$c_1 \frac{dc_2}{dx} + c_2 \frac{dc_1}{dx} = 0. \tag{10}$$

Kombiniert man diese Gleichung mit (4), so findet man, da für $x = 0$ $c_1 = c_{1a}$:

$$\left(\frac{dc_1}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{Ac_{1a}}{\frac{D_1}{D_2} c_{1a} + c_{2a}} \tag{11}$$

und $$\left(\frac{dc_2}{dx}\right)_{x=0} = \frac{Ac_{2a}}{\frac{D_1}{D_2} c_{1a} + c_{2a}} \tag{12}$$

und nach (7) und (8):

$$d_1 = -1{\cdot}117\, D_1 \frac{A c_{1a}}{\frac{D_1}{D_2} c_{1a} + c_{2a}}, \tag{13}$$

$$d_2 = -1{\cdot}117\, D_2 \frac{A c_{2a}}{\frac{D_1}{D_2} c_{1a} + c_{2a}}. \tag{14}$$

Setzt man hierin den Wert von A nach (6), so wird:

$$d_1 = 1{\cdot}117 \frac{D_1 c_{1a}}{\delta} \frac{D_2 (c_{2a} - C_2) + D_1 (C_1 - c_{1a})}{D_1 c_{1a} + D_2 c_{2a}} \tag{15}$$

und

$$d_2 = 1{\cdot}117 \frac{D_2 c_{2a}}{\delta} \frac{D_2 (c_{2a} - C_2) + D_1 (C_1 - c_{1a})}{D_1 c_{1a} + D_2 c_{2a}}. \tag{16}$$

Die totale Stromdichte wird daher:

$$d = d_1 + d_2 = 1{\cdot}117 \frac{D_2 (c_{2a} - C_2) + D_1 (C_1 - c_{1a})}{\delta}, \tag{17}$$

wo $c_{1a} c_{2a} = C_1 C_2 = L$.

Für einen konstanten Wert von δ hängt d also nur von C_1 und c_{2a} ab.

Letzteren findet man durch Messung des Anodenpotentials:

$$E = \varepsilon + 0{\cdot}058\, {}^{10}\log c_{2a}. \tag{18}$$

Die Gleichungen (17) und (18) geben die Stromspannungskurve für einen gegebenen Wert von C_1.

Durch obige Gleichungen werden alle Einzelheiten bei der Elektrolyse gegeben.

Zunächst der Verlauf der Konzentration der Chlor- und Silberionen in der Diffusionsschicht. Aus (4a) kombiniert mit (2) ergibt sich:

$$L = \frac{D_1}{D_2} c_1^2 + A x c_1 + B c_1. \tag{19}$$

Setzt man in dieser Gleichung den Wert von A und B nach (6) und (5) ein, so lässt sich für einen gegebenen Wert von C_1 und c_{1a} der Wert von c_1 in verschiedenen Abständen von der Anode berechnen. Man findet dann den Wert von c_2 aus der Gleichung $c_1 c_2 = L$.

In der unteren Hälfte der Figuren 1—4 ist der Verlauf von c_1 und c_2 in der Diffusionsschicht gezeichnet worden. AC stellt die Anode dar, BD die Grenze zwischen der Diffusionsschicht und der übrigen Flüssigkeit. AB gibt die Konzentration der Chlorionen, CD diejenige der Silberionen. Fig. 1 gilt für $C_1 = 10^{-3}$, $c_{1a} = 10^{-4}$, Fig. 2 für $C_1 = 10^{-4}$, $c_{1a} = 10^{-5}$, Fig. 3 für $C_1 = 10^{-4}$, $c_{1a} = 10^{-6}$, Fig. 4 für $C_1 = 10^{-4}$, $c_{1a} = 10^{-7}$.

In Fig. 1 sind die Diffusionskurven praktisch gerade, in Fig. 3 und 4 sind dieselben gekrümmt und schneiden einander. Fig. 2 bildet

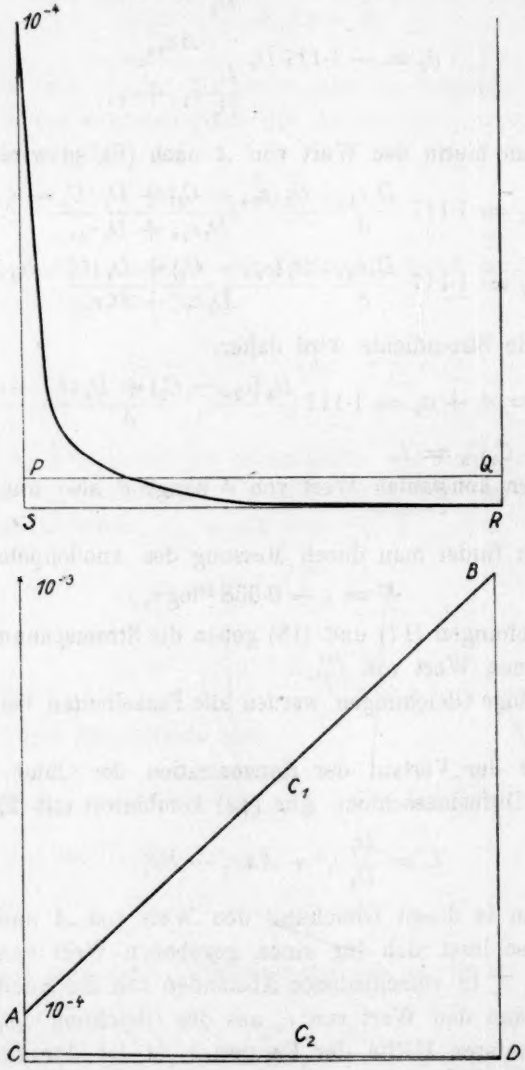

Fig. 1.

den Übergang zwischen diesen beiden Fällen, indem die beiden Kurven sich an der Anode berühren.

Aus Fig. 3 ersieht man, dass in der Mitte der Diffusionsschicht hauptsächlich das $AgCl$ präzipitieren wird. Denn hier ist die Neigung

der beiden Diffusionskurven für Ag^+ und Cl^- gross, es kommt hier also eine grosse Menge der beiden Ionen zusammen, und es bildet sich $AgCl$. Links von FE ist zwar die Menge der Silberionen, welche pro Zeiteinheit

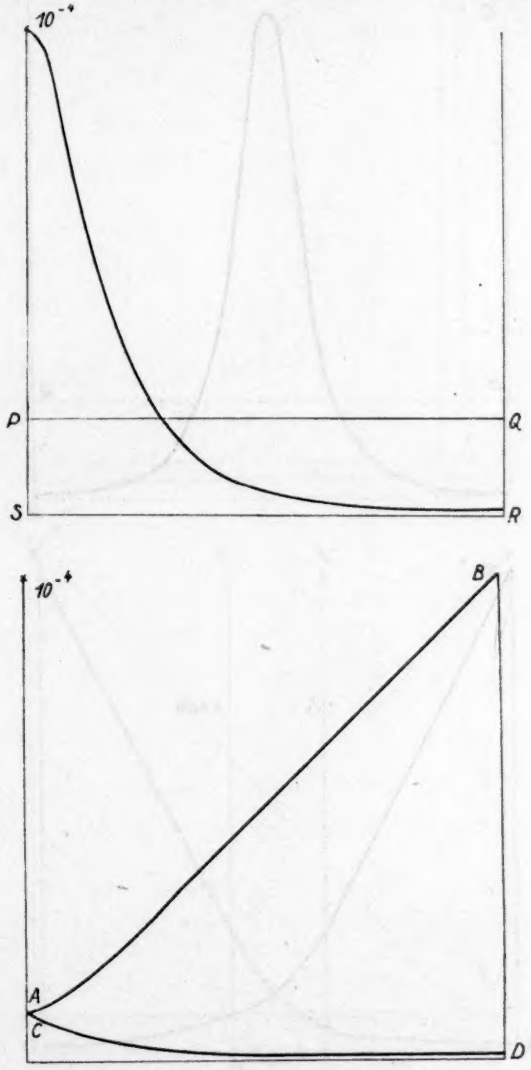

Fig. 2.

durch einen Querschnitt geht, gross, die Menge der Chlorionen jedoch klein, und es kann sich daher nur eine geringe Menge $AgCl$ bilden. Auch rechts von HG kann sich keine bedeutende Menge $AgCl$ bilden, weil

hier die Menge der Chlorionen zwar gross ist, jedoch diejenige der Silberionen zu klein.

Betrachtet man den Teil der Diffusionsschicht, welcher von EF

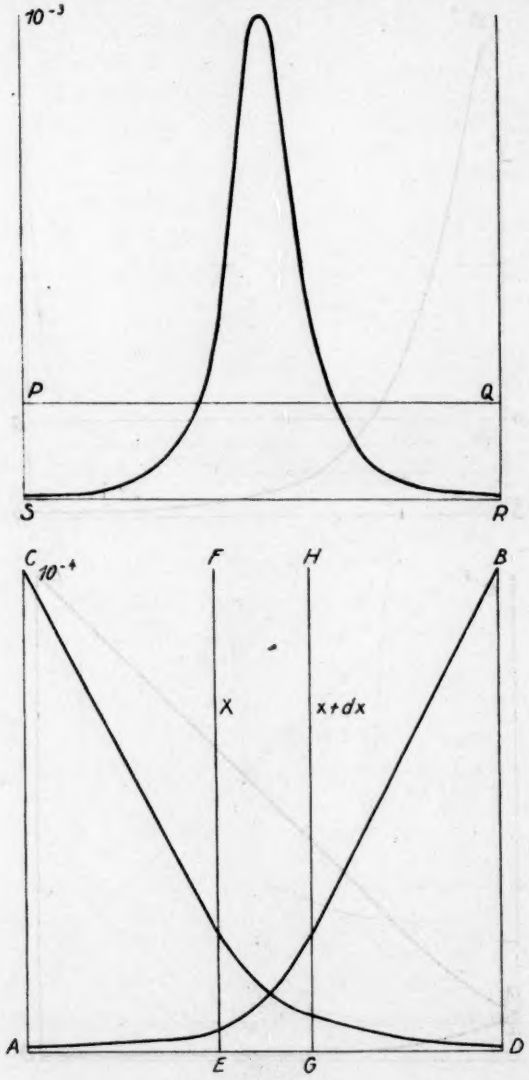

Fig. 3.

und GH eingeschlossen ist, so ersieht man sofort, dass hier der grösste Teil des Chlorsilbers niederschlagen muss. Denn die Diffusionskurven für Ag^+ und Cl^- haben an der Eintrittstelle des Volumens $EFHG$

eine grosse Neigung, an der Austrittstelle eine schwache Neigung. Es kommen also in dieses Volumen eine grosse Menge Ag^+ und Cl^- hinein, und es geht nur eine geringe Menge hinaus.

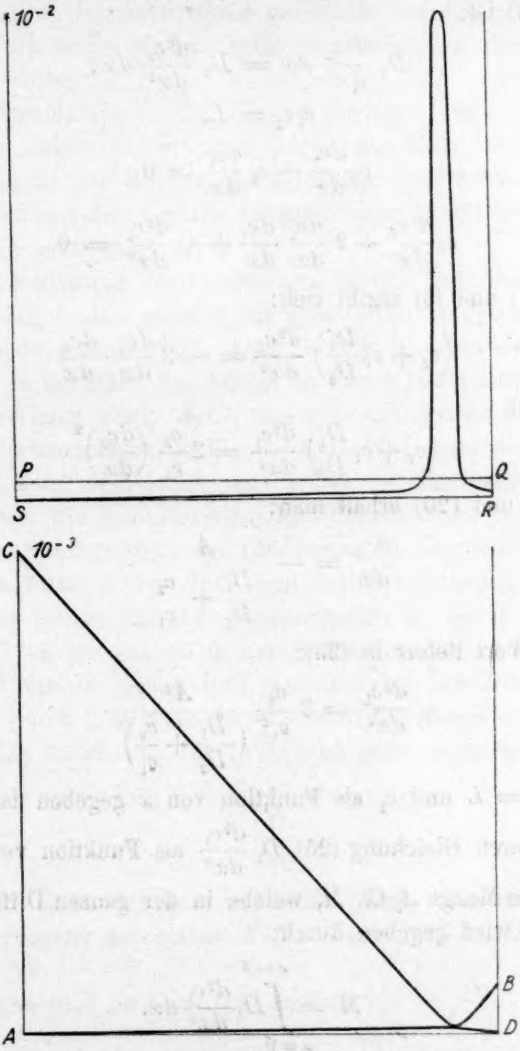

Fig. 4.

Die Verteilung des ausfallenden Chlorsilbers in der Diffusionsschicht lässt sich genauer aus Gleichung (3) ableiten.

Die Menge des Chlorsilbers, welche im Volumen dx präzipitiert, ist $D_1 \frac{d^2 c_1}{dx^2} dx$.

Bestimmt man also $D_1 \frac{d^2c_1}{dx^2}$ als Funktion von x, so kennt man die Menge $AgCl$, welche an jeder Stelle der Diffusionsschicht ausfällt.

Nach (3) ist:

$$D_1 \frac{d^2c_1}{dx^2}\,dx = D_2 \frac{d^2c_2}{dx^2}\,dx,$$

weiter ist:

$$c_1 c_2 = L,$$

also:

$$c_1 \frac{dc_2}{dx} + c_2 \frac{dc_1}{dx} = 0 \tag{20}$$

und

$$c_1 \frac{d^2c_2}{dx^2} + 2\frac{dc_1}{dx}\frac{dc_2}{dx} + c_2 \frac{d^2c_1}{dx^2} = 0. \tag{21}$$

Aus (21) und (3) ergibt sich:

$$\left(c_2 + c_1 \frac{D_1}{D_2}\right) \frac{d^2c_1}{dx^2} = -2\frac{dc_1}{dx}\cdot\frac{dc_2}{dx} \tag{22}$$

oder mit (20):

$$\left(c_2 + c_1 \frac{D_1}{D_2}\right) \frac{d^2c_1}{dx^2} = 2\frac{c_2}{c_1}\left(\frac{dc_1}{dx}\right)^2. \tag{23}$$

Aus (4) und (20) erhält man:

$$\frac{dc_1}{dx} = -\frac{A}{\frac{D_1}{D_2} + \frac{c_2}{c_1}}. \tag{24}$$

Dieser Wert liefert in (23):

$$\frac{d^2c_1}{dx^2} = 2\frac{c_2}{c_1^2}\,\frac{A^2}{\left(\frac{D_1}{D_2} + \frac{c_2}{c_1}\right)^3}. \tag{25}$$

Da $c_1 c_2 = L$ und c_1 als Funktion von x gegeben ist durch (19), kennt man durch Gleichung (25) $D_1 \frac{d^2c_1}{dx^2}$ als Funktion von x.

Die totale Menge $AgCl$, M, welche in der ganzen Diffusionsschicht niederschlägt, wird gegeben durch:

$$M = \int_{x=0}^{x=\delta} D_1 \frac{d^2c_1}{dx^2}\,dx.$$

Da für $x = 0$, $c_1 = c_{1a}$ und $c_2 = c_{2a}$ und für $x = \delta$, $c_1 = C_1$ und $c_2 = C_2$, liefert (24) hierfür:

$$M = D_1 A \left(\frac{1}{\frac{D_1}{D_2} + \frac{c_{2a}}{c_{1a}}} - \frac{1}{\frac{D_1}{D_2} + \frac{C_2}{C_1}}\right). \tag{26}$$

In der oberen Hälfte der Figuren 1—4 ist die Verteilung des ausfällenden Chlorsilbers in der Diffusionsschicht gezeichnet worden. Da die Menge des gebildeten Chlorsilbers sehr verschieden ist, konnten die Figuren nicht auf derselben Skala gezeichnet worden. Das Rechteck $PQRS$ stellt die totale Menge $AgCl$ dar, welche in der Diffusionsschicht niederschlägt.

Bei der Berechnung ist D_1, D_2 und δ gleich Eins gesetzt worden. Die erhaltenen Zahlen haben somit keinen absoluten Wert, sie geben nur das Verhältnis der Mengen $AgCl$ für die Fälle 1—4.

Man ersieht aus den Figuren zunächst, dass die totale Menge $AgCl$ von 1—4 stark ansteigt.

Was die Verteilung des Chlorsilbers in der Diffusionsschicht anbetrifft, zeigt Fig. 1, dass weitaus der grösste Teil in der unmittelbaren Nähe der Anode niederschlägt. Auch in Fig. 2 präzipitiert das $AgCl$ hauptsächlich in der Nähe der Anode. In Fig. 3 bildet sich in der Nähe der Anode nur ganz wenig $AgCl$, dagegen eine grosse Menge in der Mitte der Diffusionsschicht. In Fig. 4 ist das Maximum der Chlorsilberbildung noch mehr nach rechts verschoben. Im allgemeinen kann man sagen, je grösser die Konzentration der Silberionen an der Anode, und je grösser die Konzentration der Chlorionen in der Flüssigkeit, desto grösser ist die totale Menge $AgCl$, und das Maximum liegt desto mehr nach rechts, je grösser die Ag^+-Konzentration an der Anode, und je kleiner die Cl^--Konzentration in der Flüssigkeit ist.

Während nun die Menge $AgCl$, welche sich in der Diffusionsschicht niederschlägt, durch (26) gegeben wird, wird die Menge der Silberionen, welche von der Anode pro Tag in Lösung geht, nach (14) durch:

$$N = -D_2 \frac{A c_{2a}}{\frac{D_1}{D_2} c_{1a} + c_{2a}} \tag{27}$$

gegeben. Diese beiden Mengen sind nicht gleich, denn nur ein Teil — wenn auch meistens der grösste Teil — der Ag^+-Ionen schlägt sich als $AgCl$ nieder.

Der Unterschied ist nach (26) und (27):

$$N - M = -D_1 A \frac{C_2}{C_1 + C_2}. \tag{28}$$

Derselbe ist klein, wenn C_1 gross ist gegen C_2, d. h. wenn die Flüssigkeit mehr Chlorionen enthält als Silberionen. Ist dagegen C_1 klein, so ist in der Flüssigkeit zu wenig Cl^- enthalten, um alles Ag^+ als $AgCl$ zu fällen.

Nun muss man streng genommen zur Berechnung des Verlustes bei der Analyse sowohl den Wert von N als denjenigen von M in Rechnung ziehen. Denn N gibt die Menge Ag, welche von der Anode in Lösung geht, M die Menge Cl^-, welche nicht auf die Anode, sondern in der Flüssigkeit niederschlägt.

Der Fehler F bei der Analyse beträgt also:

$$F = MCl + NAg. \tag{29}$$

Man kann hierfür jedoch mit grosser Annäherung:

$$F = NAgCl \tag{30}$$

schreiben.

Denn der Unterschied zwischen (30) und (29) beträgt $(N - M)\,Cl$. Nun ist, nach (28) $N - M$ nur dann gross, wenn C_2 gross und C_1 klein ist. Dies darf aber bei der Analyse nicht vorkommen, denn in diesem Falle wird der ganze Fehler bei der Analyse unzulässig gross. wie unten gezeigt werden soll.

Es ist aber noch fraglich, ob die ganze Menge $AgCl$, welche sich in der Diffusionsschicht abscheidet, für die Analyse verloren ist. Aus Fig. 1 zeigt sich, dass das $AgCl$ sich in der Diffusionsschicht ganz nahe an der Anode abscheidet, und es ist daher möglich, dass ein Teil dieses Chlorsilbers an der Anode haften bleibt.

Ob dasselbe sich im weiteren Verlaufe der Analyse loslösen wird, wird von Umständen abhängen, welche schwierig in Rechnung zu bringen sind, wie z. B. mehr oder weniger Vorsicht beim Auswaschen, Trocknen usw.

Jedenfalls zeigen die Fig. 1—4, dass die Wahrscheinlichkeit, dass das in der Flüssigkeit abgeschiedene $AgCl$ an der Anode haftet, am grössten ist im Falle 1, am kleinsten im Falle 4. Nun nimmt auch die Menge des in der Diffusionsschicht abgeschiedenen Chlorsilbers von 1 nach 4 stark zu. Die Möglichkeit, dass dieses Chlorsilber an der Anode haftet, ist also nur dann vorhanden, wenn dessen Menge gering ist.

Übrigens wird, wenn $AgCl$ aus der Flüssigkeit an der Anode haftet, dessen Menge desto grösser sein, je dünner die Diffusionsschicht; denn dadurch findet die Abscheidung des Chlorsilbers mehr in der Nähe der Anode statt. In diesem Falle wird also eine Vergrösserung der Rührgeschwindigkeit nicht nur die Dauer der Analyse verkürzen, sondern auch die Genauigkeit vergrössern.

Nehmen wir nun an, dass die Menge $AgCl$, welche für die Analyse verloren geht, durch (27) dargestellt wird, so ist die hiermit korrespondierende Stromdichte durch (14) gegeben.

Das Verhältnis der Stromdichte, welche zur Bildung von $AgCl$ auf der Anode dient, zu derjenigen, welche $AgCl$ in der Flüssigkeit gibt, ist dann nach (13) und (14):

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{D_1 c_{1a}}{D_2 c_{2a}}. \tag{31}$$

Nennt man β den Anteil der totalen Stromdichte, welcher zur Bildung von $AgCl$ auf der Anode dient, so ist $d_1 = \beta d$ und $d_2 = (1-\beta)d$, also:

$$\frac{\beta}{1-\beta} = \frac{D_1 c_{1a}}{D_2 c_{2a}}. \tag{32}$$

Da weiter $c_{1a} c_{2a} = L$, wird:

$$c_{1a} = \sqrt{\frac{L D_2 \beta}{D_1 (1-\beta)}} \text{ und } c_{2a} = \sqrt{\frac{L D_1 (1-\beta)}{D_2 \beta}}. \tag{20}$$

Durch Substitution dieser Werte in (17) erhält man:

$$d = \frac{1{\cdot}117}{\delta}\left[D_1 C_1 - D_2 C_2 + \sqrt{L D_1 D_2 \frac{1-\beta}{\beta}} - \sqrt{L D_1 D_2 \frac{\beta}{1-\beta}}\right]. \tag{33}$$

In Fig. 5 ist β als Funktion von d gezeichnet worden. Bei einer kleinen Stromdichte ist β praktisch gleich Eins und bleibt nahezu konstant, bis bei einem gegebenen Wert von d β sehr schnell bis auf nahezu Null sinkt. Diese Stromdichte, unterhalb welcher β in der Nähe von Eins liegt, oberhalb welcher β in der Nähe von Null liegt, werden wir die kritische Stromdichte nennen. Den genauen Wert der kritischen Stromdichte findet man aus (33) für $\beta = {}^1/_2$. Dann ist:

$$d_k = \frac{1{\cdot}117}{\delta}\left[D_1 C_1 - C_2 D_2\right]. \tag{34}$$

Bei dieser Stromdichte ist der Anteil, welcher für $AgCl$-Bildung auf der Anode und in der Flüssigkeit gebraucht wird, gleich.

Wenn C_1 gross ist gegen C_2, wird d_k gegeben durch:

$$d_k = \frac{1{\cdot}117}{\delta} D_1 C_1. \tag{35}$$

Dieselbe hängt also nur von der Konzentration der Chlorionen in der Lösung ab, wenn δ konstant ist. Die kritische Stromdichte ist daher, bei gleichem Werte von C_1, für alle Halogene nahezu die gleiche, weil D_1 für diese nur wenig verschieden ist.

Anders ist es, wenn C_1 klein ist, von der Grössenordnung von $\sqrt{L}$. Die kritische Stromdichte ist Null, wenn:

$$C_1 = C_2 \text{ oder } C_1 = \sqrt{L} \; (D_1 = D_2 \text{ gesetzt}).$$

In diesem Falle geht schon bei der allerkleinsten Stromdichte mehr

Halogensilber in Lösung, als sich auf die Anode niederschlägt. Dies wird der Fall sein, wenn bei $AgCl$ $C_1 = 10^{-5}$, bei $AgBr$ $C_1 = 10^{-6}$ und bei AgJ $C_1 = 10^{-8}$.

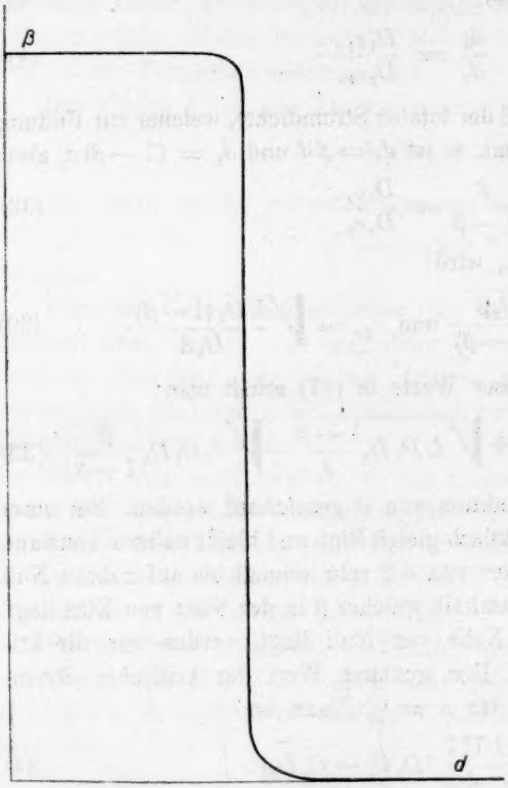

Fig. 5.

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass man $AgCl$ bei einer Cl^--Konzentration 10^{-5} höchstens für die Hälfte auf die Anode niederschlagen kann. Dagegen wird AgJ bei der gleichen Jodionenkonzentration noch praktisch ausschliesslich auf die Anode niedergeschlagen, und erst wenn die Konzentration auf 10^{-8} sinkt, für die Hälfte in der Flüssigkeit.

Der Verlust bei der Analyse lässt sich am einfachsten aus Gleichung (31) ableiten, wenn c_{1a} und c_{2a} bekannt sind. Die Bestimmung des Anodenpotentials liefert nach (18) c_{2a}, und aus $c_{1a}c_{2a} = L$ erhält man dann c_{1a}. Kombiniert man (18) mit (17), so erhält man eine Beziehung zwischen dem Anodenpotential und der Stromdichte, und es lässt sich dann die Stromdichte, welche bei einem gegebenen Anodenpotential herrscht, ableiten.

In Fig. 6 ist eine Anzahl solcher Stromspannungskurven für $AgCl$ gezeichnet worden, für $C_1 = 10^{-2}$ bis $C_1 = 10^{-7}$.

Als Abszisse ist $^{10}\log c_{2a}$ ausgesetzt worden, als Ordinate die Stromdichte. Die Kurve für $C_1 = 10^{-2}$ steigt anfangs stark, biegt dann ziemlich plötzlich um, verläuft nahezu horizontal und steigt später wieder stärker.

Das erste Stück entspricht Stromdichten, bei welchen praktisch alles $AgCl$ auf die Anode niederschlägt; dort, wo die Kurve umbiegt, beginnt auch die Bildung von $AgCl$ in der Flüssigkeit bemerkbar zu

werden. Bei der vertikalen Gerade AB (für $c_{2a} = 10^{-5}$) ist die kritische Stromdichte erreicht und rechts von AB findet hauptsächlich Bildung von Chlorsilber in der Flüssigkeit statt.

Den gleichen Verlauf zeigt die Kurve für $C_1 = 10^{-3}$, die kritische Stromdichte ist hier ein Zehntel von derjenigen für $C_1 = 10^{-2}$. Bei $C_1 = 10^{-4}$ ist der genannte Verlauf noch eben bemerkbar, bei stärkeren Verdünnungen aber nicht mehr. Dies rührt daher, dass bei diesen grossen Verdünnungen fast kein $AgCl$ auf die Anode niederschlägt und nur Ag^+ in Lösung geht.

Nun muss nach (31), um den Verlust bei der Analyse möglichst klein zu halten, $\frac{c_{1a}}{c_{2a}}$ möglichst gross sein. Man wird also zweckmässig die Analyse unter Beobachtung des Anodenpotentials ausführen, wodurch c_{1a} und c_{2a} in jedem Momente bekannt sind. Die jeweilige Stromdichte liest man dann, bei bekanntem Werte von C_1, aus Fig. 6 ab.

Den relativen Fehler f_1, welcher bei der Analyse dadurch entsteht, dass sich Silber von der Anode löst und als $AgCl$ in der Flüssigkeit niederschlägt, findet man aus Gleichung (31). Dabei hat das Chlor, das sich auf die Anode niederschlägt, ein Gewicht von 35·5, während das Silber, das sich löst, zusammen mit dem Chlor, das in der Flüssigkeit ausfällt, ein Gewicht von 143·3 hat. Dadurch wird nach (31):

$$f_1 = \frac{143{\cdot}3}{35{\cdot}5} \cdot \frac{D_2}{D_1} \frac{c_{2a}}{c_{1a}} \tag{36}$$

oder, mit grosser Annäherung:

$$f_1 = 4 \frac{D_2}{D_1} \cdot \frac{L}{c_{1a}^2} \cdot \tag{37}$$

Hierzu kommt noch ein weiterer Fehler, weil am Ende der Analyse eine gewisse Menge Halogen in der Lösung verbleibt. Nennt man die Anfangskonzentration des Halogens C_{1b} und die Endkonzentration C_{1e}, so hat dieser zweite Fehler f_2 den relativen Wert:

$$f_2 = \frac{C_{1e}}{C_{1b}} \cdot \tag{38}$$

Der Gesamtfehler f wird also:

$$f = f_1 + f_2 = 4 \frac{D_2}{D_1} \cdot \frac{L}{c_{1a}^2} + \frac{C_{1e}}{C_{1b}} \cdot \tag{39}$$

Für $AgBr$ soll der Faktor 4 durch 2·3 ersetzt werden, für AgJ durch 1·8.

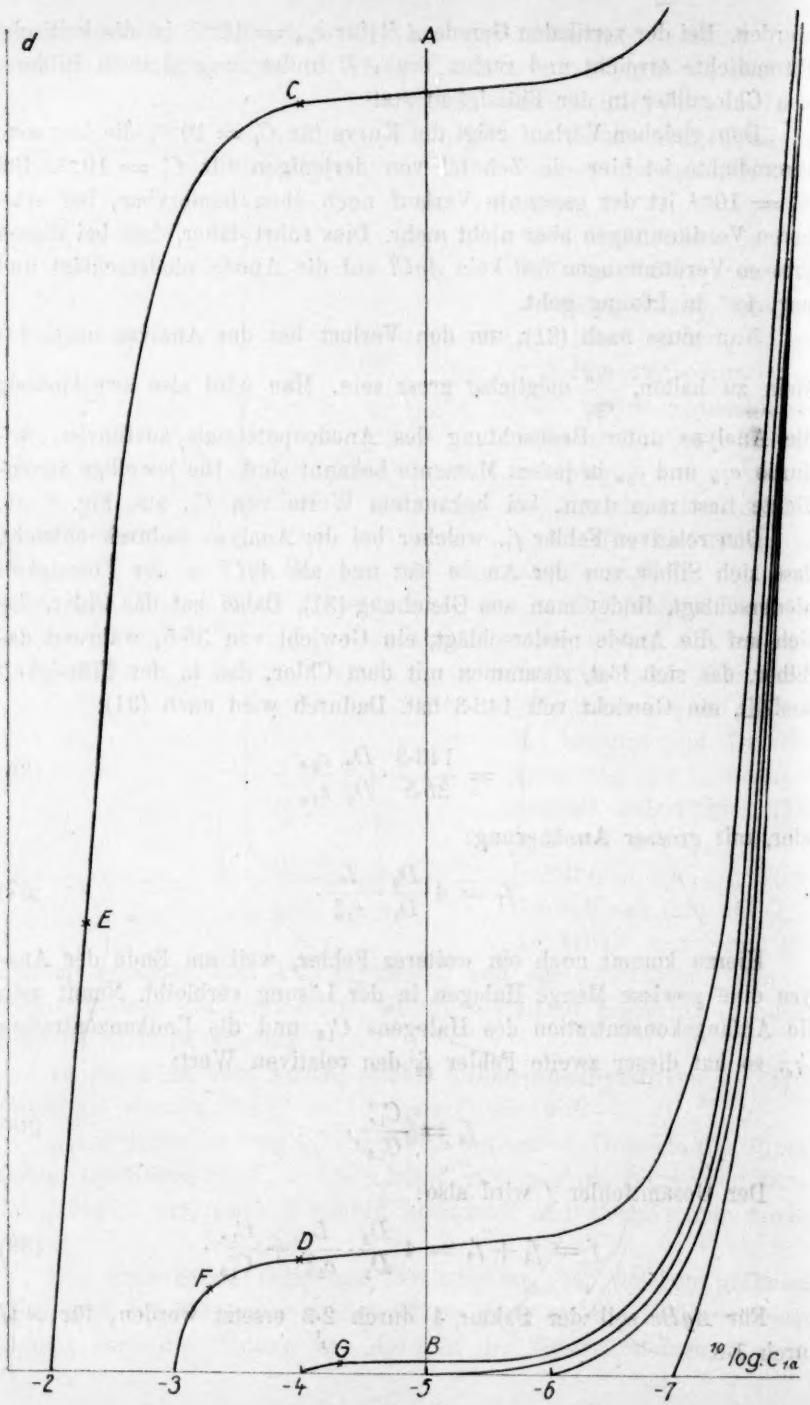

Fig. 6.

Man muss nun die Umstände so wählen, dass f einen möglichst kleinen Wert hat.

Hält man c_{1a} konstant, so bleibt f_1 während des ganzen Versuches konstant. Nun wird f_1 desto kleiner sein, je grösser c_{1a} ist, f_2 jedoch wird desto grösser sein, je grösser c_{1a}, denn C_{1e} muss jedenfalls grösser sein als c_{1a}.

Nehmen wir den extremen Fall, dass am Ende der Analyse $c_{1a} = C_{1e}$, so findet man aus (39) den kleinstmöglichen Fehler, indem man c_{1a} so wählt, dass $\frac{df}{dc_{1a}} = 0$ ist. Dafür muss, wenn man $D_1 = D_2$ setzt:

$$-\frac{8L}{c_{1a}^3} + \frac{1}{C_{1b}} = 0 \tag{40}$$

oder:

$$c_{1a} = 2L^{1/3} C_{1b}^{1/3}. \tag{41}$$

Der minimale Fehler f_m wird dann:

$$f_m = 3\left(\frac{L}{C_{1b}^2}\right)^{1/3}. \tag{42}$$

Derselbe ist desto kleiner, je grösser die Anfangskonzentration ist, und wenn man die verschiedenen Halogene miteinander vergleicht, je kleiner das Löslichkeitsprodukt ist.

In Tabelle 1 sind die kleinstmöglichen Fehler f_m für verschiedene Anfangskonzentrationen berechnet worden, für *AgCl*, *AgBr* und *AgJ*. c_{1a} ist der Wert der Halogenionenkonzentration, welche während der ganzen Versuchsdauer an der Anode bestehen muss.

Tabelle 1.

	AgCl, $L = 10^{-10}$		*AgBr*, $L = 10^{-12}$		*AgJ*, $L = 10^{-16}$	
C_{1b}	f_m	c_{1a}	f_m	c_{1a}	f_m	c_{1a}
1	$1{\cdot}3.10^{-3}$	9.10^{-4}	$3\ .10^{-4}$	2.10^{-4}	$1{\cdot}3.10^{-5}$	9.10^{-6}
$.10^{-1}$	$6\ .10^{-3}$	4.10^{-4}	$1{\cdot}3.10^{-3}$	9.10^{-5}	$6\ .10^{-5}$	4.10^{-6}
10^{-2}	$3\ .10^{-2}$	2.10^{-4}	$6\ .10^{-3}$	4.10^{-5}	$3\ .10^{-4}$	2.10^{-6}
10^{-3}	$1{\cdot}3.10^{-1}$	9.10^{-5}	$3\ .10^{-2}$	2.10^{-5}	$1{\cdot}3.10^{-3}$	9.10^{-7}
10^{-4}	—	—	$1{\cdot}3.10^{-1}$	9.10^{-6}	$6\ .10^{-3}$	4.10^{-7}
10^{-5}	—	—	—	—	$3\ .10^{-2}$	2.10^{-7}
10^{-6}	—	—	—	—	$1{\cdot}3.10^{-1}$	9.10^{-8}

Die Stromdichte während der Analyse findet man aus Fig. 6. Hält man z. B. c_{1a} auf 10^{-4} und ist $C_b = 0{\cdot}01$, so wird am Anfang der Analyse die Stromdichte durch C dargestellt. Ist die Konzentration der Chlorionen in der Lösung auf 0·001 gesunken, so ist die Stromdichte D usw.

Wie die Tabelle zeigt, lässt sich in allen Fällen eine hinreichende Genauigkeit erreichen, wenn $C_{1b} = 1$ ist. Um aus einer so konzentrierten Lösung alles Halogen niederzuschlagen, ist jedoch eine Anode von grosser Oberfläche erforderlich. Man wählt daher gewöhnlich eine verdünntere Ausgangslösung, z. B. 0·01-norm. In diesem Falle ist für $AgCl$ die erreichbare Genauigkeit nur 3%. Es ist dann vorteilhafter, die Analyse anders zu leiten, nicht so, dass c_{1a} fortwährend konstant bleibt, sondern in der Weise, dass c_{1a} anfangs grösser ist, und während der Analyse sinkt. Man kann z. B. die Stromdichte so regulieren, dass $c_{1a} = nC_1$, wo n eine Konstante ist, kleiner ist als Eins.

Dann ist:

$$\frac{d_2}{d_1} = \frac{D_2}{D_1} \cdot \frac{L}{n^2 C_1^2}. \tag{43}$$

Der Wert von $\frac{d_2}{d_1}$ ist nun am Anfange der Analyse, wo C_1 gross ist, kleiner als nachher, wenn C_1 kleiner geworden ist.

Der Mittelwert von $\frac{d_2}{d_1}$ während der Analyse ist:

$$\left(\frac{d_2}{d_1}\right)_M = \frac{\int_{C_{1b}}^{C_{1e}} \frac{D_2}{D_1} \frac{L}{n^2 C_1^2} \, dC_1}{C_{1b} - C_{1e}} \tag{44}$$

oder:

$$\left(\frac{d_2}{d_1}\right)_M = \frac{D_2}{D_1} \frac{L}{n^2} \cdot \frac{1}{C_{1b} C_{1e}}. \tag{45}$$

Wo C_{1b} und C_{1e} die Konzentration der Chlorionen am Anfang und am Ende der Analyse bedeuten.

Der Fehler f_1 wird daher für Chlorsilber, wenn man $D_2 = D_1$ setzt:

$$f_1 = 4 \frac{L}{n^2} \cdot \frac{1}{C_{1b} C_{1e}} \tag{46}$$

und der ganze Fehler f:

$$f = 4 \frac{L}{n^2} \cdot \frac{1}{C_{1b} C_{1e}} + \frac{C_{1e}}{C_{1b}}. \tag{47}$$

Jetzt wird die günstigste Endkonzentration:

$$C_{1e} = \frac{2}{n} \sqrt{L} \tag{48}$$

und der kleinstmögliche Fehler:

$$f_m = \frac{4\sqrt{L}}{n C_{1b}}. \tag{49}$$

Derselbe ist desto kleiner, je grösser n und C_{1b} und je kleiner $\sqrt{L}$ ist. Die günstigste Endkonzentration ist für alle Werte von C_{1b} die gleiche.

Man kann jedoch n nicht allzu wenig von Eins verschieden nehmen, weil dadurch die zur Ausführung des Versuches nötige Zeit sehr gross wird.

Setzen wir $n = 0{\cdot}5$, so wird:

$$f_m = \frac{8\sqrt{L}}{C_{1b}}. \tag{50}$$

In Tabelle 2 sind die Werte von f_m und C_{1e} für verschiedene Anfangskonzentrationen für $AgCl$, $AgBr$ und AgJ zusammengestellt.

Tabelle 2.

	$AgCl$, $L = 10^{-10}$		$AgBr$, $L = 10^{-13}$		AgJ, $L = 10^{-16}$	
C_{1b}	f_m	C_{1e}	f_m	C_{1e}	f_m	C_{1e}
1	8.10^{-5}	4.10^{-5}	6.10^{-6}	3.10^{-6}	3.10^{-6}	2.10^{-6}
10^{-1}	8.10^{-4}	—	6.10^{-5}	—	3.10^{-7}	—
10^{-2}	8.10^{-3}	—	6.10^{-4}	—	3.10^{-6}	—
10^{-3}	8.10^{-2}	—	6.10^{-3}	—	3.10^{-5}	—
10^{-4}	—	—	6.10^{-2}	—	3.10^{-4}	—
10^{-5}	—	—	—	—	3.10^{-3}	—
10^{-6}	—	—	—	—	3.10^{-2}	—

Vergleicht man die Werte von Tabelle 2 und 1, so zeigt sich, dass die Resultate nach der letztgenannten Methode beträchtlich genauer sind, besonders bei grossen Anfangskonzentrationen. Für $C_{1b} = 1$ wird es möglich sein, die Bestimmung des Chlors mit einem Fehler von weniger als $0{\cdot}01\,\%$ auszuführen, und bei den anderen Halogenen kann der Fehler noch geringer sein. Die Stromdichte wird bei diesem Verfahren für aufeinanderfolgende Konzentrationen durch EFG in Fig. 6 dargestellt.

Wie bemerkt, hängt die Versuchsdauer von dem Werte von n ab. Die Zeit lässt sich folgenderweise berechnen. Wenn man mit einer Stromdichte arbeitet, die kleiner ist als die kritische, wie in Wirklichkeit stets der Fall sein muss, wird die Stromdichte, da C_2 und c_{2a} klein gegen C_1 und c_{1a} sind, mit grosser Annäherung gegeben durch:

$$d = 1{\cdot}117\,\frac{D_1}{\delta}\,(C_1 - c_{1a}). \tag{51}$$

Ist die total anwesende Menge Halogen m, so ist deren Abnahme pro Sekunde gleich der Stromstärke dividiert durch 96500, also:

$$-\frac{dm}{dt} = \frac{Od}{96500}, \tag{52}$$

wenn O die Oberfläche der Anode ist.

Ist das Volumen der Lösung V, so ist $m = VC_1$, also:

$$-\frac{dC_1}{dt} = \frac{OD_1}{86400\delta V}(C_1 - c_{1a}). \tag{53}$$

Arbeitet man nach der ersteren Methode, wo c_{1a} konstant ist, so wird:

$$t_1 = \frac{2.10^5\delta V}{OD_1} {}^{10}\log\frac{C_{1b} - c_{1a}}{C_{1e} - c_{1a}}. \tag{54}$$

Nach der letzteren Methode, wo $c_{1a} = nC_1$, wird:

$$t_2 = \frac{2.10^5\delta V}{OD_1(1-n)} {}^{10}\log\frac{C_{1b}}{C_{1e}}. \tag{55}$$

Diese Gleichungen sind nicht streng richtig, weil die wirksame Oberfläche der Anode nicht konstant ist, sondern sich während der Analyse verringert, indem dieselbe zum Teil mit $AgCl$ bedeckt wird. Sie können aber dienen zur Vergleichung der Zeiten, welche nach den beiden genannten Methoden erforderlich sind.

Selbstverständlich kann man nach (54) das Halogen nicht so weit abscheiden, dass $C_{1e} = c_{1a}$, denn dazu wäre eine unendlich lange Zeit nötig.

Nehmen wir an, dass die Analyse unterbrochen wird, wenn $C_{1e} = 2c_{1a}$, so ergibt sich für das Verhältnis $t_2 : t_1$, wenn $C_{1b} = 1$:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{1}{1-n}\frac{{}^{10}\log c_{1a}}{{}^{10}\log C_{1e}}. \tag{56}$$

Nach Tabelle 1 ist der günstigste Wert von c_{1a} 9.10^{-4}, nach Tabelle 2 für C_{1e} 4.10^{-5}. Für $n = 0{\cdot}5$ wird dann $\frac{t_2}{t_1}$ etwa 3. Die Analyse dauert also nach der zweiten Methode etwa dreimal so lange als nach der ersteren. Dafür ist auch die erreichte Genauigkeit etwa 30 mal so gross.

Die hier gegebenen theoretischen Betrachtungen lassen sich am besten auf die Untersuchungen von Goldbaum[1]) anwenden, und auf diejenigen von Reedy[2]), welche letztere übrigens nicht mit Rücksicht auf die analytische Bestimmung der Halogenen ausgeführt worden sind.

[1]) Loc. cit.

[2]) Amer. Journ. of Science. [4] **40**, 281, 400 (1915).

Reedy bestimmte den Fehler der Analyse, wenn aus verdünnt saurer Lösung die Halogene so weit niedergeschlagen werden, bis 0·1 mg in 200 ccm der Lösung zurückbleibt. Er regulierte die Stromstärke so, dass vom Anfang an c_{1a} den Wert von 0·1 mg in 200 ccm hatte, das ist für Chlor $c_{1a} = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$, für Brom $0{\cdot}7 \cdot 10^{-5}$, für Jod $0{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$.

Er fand bei *AgCl* einen Verlust von 20%, bei *AgBr* von 0·8%, bei *AgJ* von 0·2%.

Man berechnet für *AgCl* nach (39) eine Gewichtsabnahme der Anode statt einer Zunahme, für *AgBr* einen Fehler von 1·1%, für *AgJ* von 0·2%.

Der gefundene und der berechnete Fehler stimmen gut bei *AgBr* und *AgJ*, bei *AgCl* nicht. Dies kann daran liegen, dass, wenn c_{1a} wenig von $\sqrt{L}$ verschieden ist, ein kleiner Unterschied in c_{1a} einen grossen absoluten Unterschied in f gibt. Um zu einem Fehler von 20% zu kommen, muss man annehmen, dass $c_{1a} = 4 \cdot 10^{-5}$ war. Dass der Fehler bei *AgCl* so gross ist, liegt an den Umständen, unter welchen Reedy arbeitete. Erstens war die Anfangskonzentration seiner Lösungen sehr gering, nur etwa $2{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$. Hierdurch wird der kleinstmögliche Fehler bei konstantem Anodenpotential nach (42) etwa 7·5%. Dazu muss c_{1a} auf $1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ gehalten werden, es war also der Wert von c_{1a} bei Reedys Versuchen zu niedrig. Zweitens wäre es zweckmässiger gewesen nach der zweitgenannten Methode zu arbeiten, dann hätte nach (50) der kleinstmögliche Fehler etwa 3% betragen. Reedy bemerkt zu diesen Ergebnissen: „The anode potential of silver can not be raised high enough to deposit all of the chlorine without silver beginning to dissolve. For this reason, the estimation of chlorine on silveranodes can not be an accurate and trustworthy method." Diese Bemerkung ist grundsätzlich richtig, denn es geht stets etwas Silber in Lösung. Dessen Menge ist jedoch bei günstigen Versuchsbedingungen so gering, dass der hierdurch verursachte Fehler zu vernachlässigen ist.

Dass die Bestimmung des Chlors als *AgCl* bei richtiger Ausführung ganz genaue Resultate liefert, ist schon von Goldbaum experimentell bewiesen worden.

Angaben über das Anodenpotential liegen hier nicht vor, es ist daher nicht möglich zu entscheiden, in welcher Weise c_{1a} während der Analyse variierte. Die Anfangskonzentration war etwa 1, die Endkonzentration etwa $1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$. Der Fehler in der Gewichtszunahme der Anode war etwa $1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$. Dieser Fehler ist geringer, als sich bei konstantem Anodenpotential erreichen lässt (Tabelle 1), man muss also schliessen, dass Goldbaum nach der zweiten Methode gearbeitet hat, und dass c_{1a} während der Analyse sank und stets nicht zu sehr von C_1 ver-

schieden war. Man berechnet dann mit (46) für f_1 etwa 10^{-5}, für f_2 $1{\cdot}5 \,.\, 10^{-4}$.

Der Fehler bei der Analyse entstand also praktisch ausschliesslich dadurch, dass eine geringe Menge Chlor in Lösung blieb. Das Resultat wurde durch Goldbaum noch dadurch korrigiert, dass er das in Lösung gebliebene Chlor nephelometrisch bestimmte, und die korrigierte Zahl kann daher auf 10^{-5} genau veranschlagt werden.

Tatsächlich sind die Abweichungen, welche Goldbaum bei seinen verschiedenen Versuchen fand, nicht grösser als $2 \,.\, 10^{-5}$.

Man kann es daher experimentell wie theoretisch als bewiesen betrachten, dass die elektrolytische Halogenbestimmung zu den genauesten analytischen Methoden gehört.

Dazu sei bemerkt, dass unter Umständen die Methode etwas genauer sein kann, als hier berechnet wurde. Erstens besteht die Möglichkeit, dass ein Teil des Chlorsilbers, das in der Diffusionsschicht niederschlägt, an der Anode haften bleibt.

Zweitens wird die Flüssigkeit bei der üblichen Arbeitsweise etwas alkalisch, wodurch sich *AgOH* auf der Anode bildet, und der Silberverlust der Anode verringert wird. Durch Erhitzen kann man das *AgOH* auf der Anode zerstören, und dieselbe erhält dadurch ihr richtiges Gewicht.

In vielen Fällen hat man mit Lösungen von Halogeniden gearbeitet, die keinen zweiten Elektrolyten enthielten. Dann ist nicht bloss mit der Diffusion der Ionen, sondern auch mit deren Wanderung zu rechnen. Doch wird dieser Umstand auf die erreichbare Genauigkeit wenig Einfluss haben, weil diese durch die Konzentration der Halogenionen an der Anode bestimmt wird. Die Stromdichte jedoch, welche zu einem gegebenen Anodenpotential gehört, wird grösser sein, wenn das Chlorion gegen den Strom wandert, als wenn es nur durch Diffusion an die Anode gelangt.

Von den in Fig. 6 gezeichneten Stromspannungskurven ist von Reedy eine bestimmt worden, und zwar für *KJ* in verdünnter schwefelsaurer Lösung. Die Kurve stimmt in ihrer Form mit derjenigen von Fig. 6 überein. Es schien jedoch erwünscht, den Verlauf der Stromspannungskurven für die verschiedenen Halogenen und bei verschiedenen Konzentrationen zu kennen. Daher wurde eine Silberelektrode von etwa 9 qcm, die mit einer dünnen Schicht Silberhalogenid bedeckt war, in 0·1-norm. Schwefelsäure gebracht, die wechselnde Mengen *KCl*, *KBr* und *KJ* enthielt. Es wurde kräftig gerührt und das Anodenpotential als Funktion der Stromdichte bestimmt.

In Fig. 7, 8 und 9 sind die so gefundenen Kurven gezeichnet worden. Ihre Form und Lage ist mit der Theorie im Einklang, insofern als die Mitte des horizontalen Stückes bei $c_{\frac{1}{2}a} = \sqrt{L}$ liegt.

Die hierzu gehörende Stromdichte ist die kritische Stromdichte, dieselbe zeigt sich, wie es die Theorie verlangt, proportional der Konzentration des Halogens. Die gefundenen Stromspannungskurven weichen insofern von der theoretischen ab, als die gefundenen Kurven bei kleinen Stromdichten etwas flacher verlaufen, als die Theorie erwarten lässt.

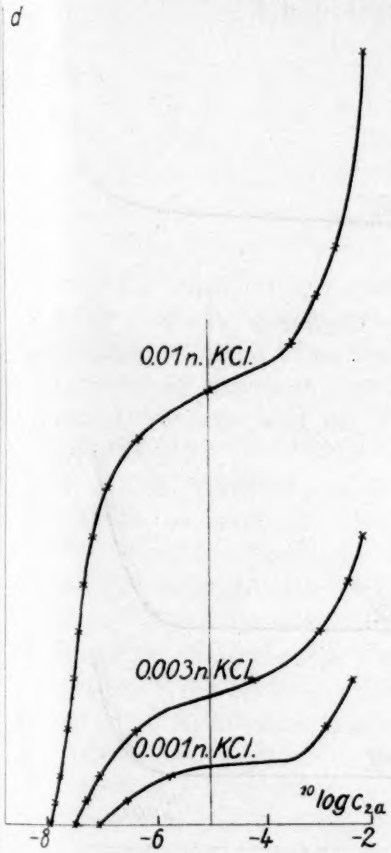

Fig. 7.

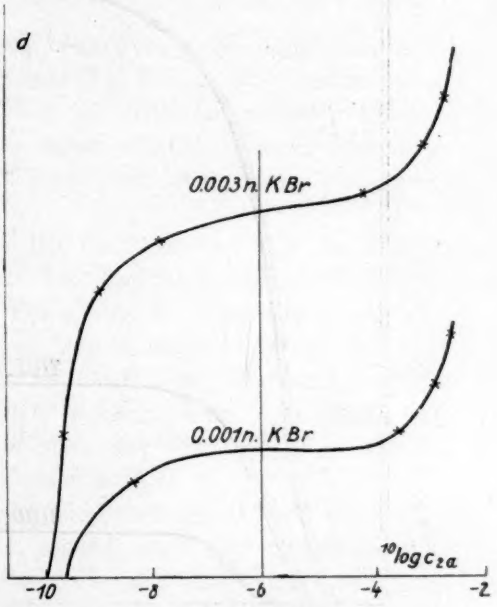

Fig. 8.

Zusammenfassung.

Es wurde die Theorie der elektrolytischen Bestimmung der Halogene als Halogensilber mit Hilfe der Diffusionstheorie von Nernst entwickelt.

Es wurde der Verlauf der Diffusionskurven der Silber- und Halogenionen in der Diffusionsschicht berechnet, sowie die Menge des Halogensilbers, welche sich in der Flüssigkeit niederschlägt und deren Verteilung über die Diffusionsschicht.

Die Form der theoretischen Stromspannungskurve für eine Silber-

anode in der Lösung eines Halogenids wurde bestimmt, und der Anteil der Stromdichte, welcher zur Bildung von Silberhalogenid auf der Anode und in der Flüssigkeit dient.

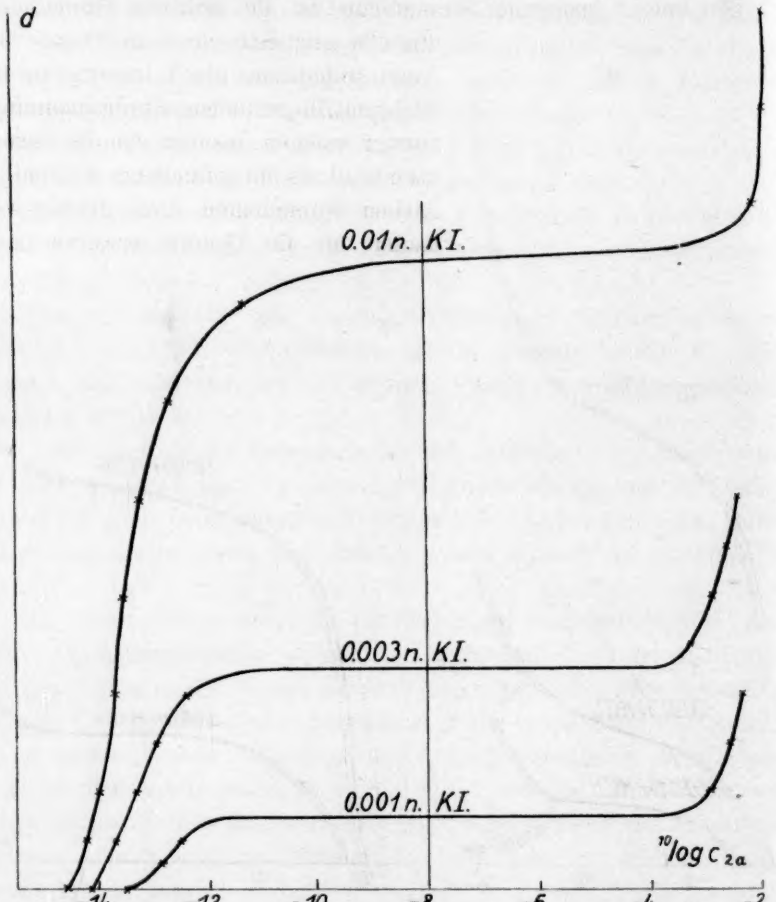

Fig. 9.

Aus dem Verhältnis dieser beiden Anteile wurde der kleinstmögliche Fehler bei der Analyse abgeleitet. Dabei zeigte sich, dass unter geeigneten Versuchsbedingungen die Bestimmung des Chlors, und um so mehr der anderen Halogene, recht genau ist.

Es wurden die Stromspannungskurven für Chloride, Bromide und Jodide mit einer Silberanode experimentell bestimmt, und eine hinreichende Übereinstimmung mit der Theorie gefunden.

Amsterdam, Chemisches Laboratorium der Universität, Januar 1917.

Über Quecksilberjodid. III.

Von

A. Smits.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 10. 16.)

Wie schon früher[1]) ausführlich besprochen wurde, zeigt Jodquecksilber eine sehr eigentümliche Erscheinung, welche darin besteht, dass, nachdem die rote Phase bei 127° in die gelbe umgewandelt ist, der Stoff bis ca. 180° gelb bleibt, aber darauf allmählich immer deutlicher rot gefärbt wird und bei $+255{\cdot}5°$ zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmilzt.

Dieses Verhalten, kombiniert mit der Tatsache, dass der Dampf lichtgelb ist, sagt uns also, dass bei dem Dreiphasengleichgewicht Fest-Flüssigkeit-Dampf, die feste Phase, was die Zusammensetzung anbelangt, zwischen dem Dampf und der Flüssigkeit gelegen ist. Auf Grund dieser Tatsachen wurde eine Pseudofigur abgeleitet, welche einerseits obengenannten Umständen Rechnung trug, andererseits auf einfache Weise erklärte, warum bei plötzlicher Abkühlung des Dampfes die gelbe Modifikation immer am ersten auftritt.

Ungeachtet dessen enthielt die abgeleitete Figur eine Schwierigkeit, welche nicht allein von mir, sondern auch von anderen gefühlt wurde, und mir die Überzeugung gab, dass die entworfene Vorstellung einigermassen abgeändert werden müsste, aber auf welche Weise, konnte noch nicht angegeben werden.

Die Schwierigkeit bestand darin, dass angenommen wurde, dass oberhalb des Umwandlungspunktes die gelben, rhombischen Mischkristalle sich kontinuierlich in die roten tetragonalen umwandeln.

Wie in der letzten Abhandlung über diesen Gegenstand mitgeteilt wurde, hatte Dr. A. L. W. E. van der Veen auf meine Veranlassung mit dem kristallographischen Studium des Quecksilberjodids in der Hoffnung angefangen, dass dieses Studium die Lösung der obengenannten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 89, 365 (1915).

anode in der Lösung eines Halogenids wurde bestimmt, und der Anteil der Stromdichte, welcher zur Bildung von Silberhalogenid auf der Anode und in der Flüssigkeit dient.

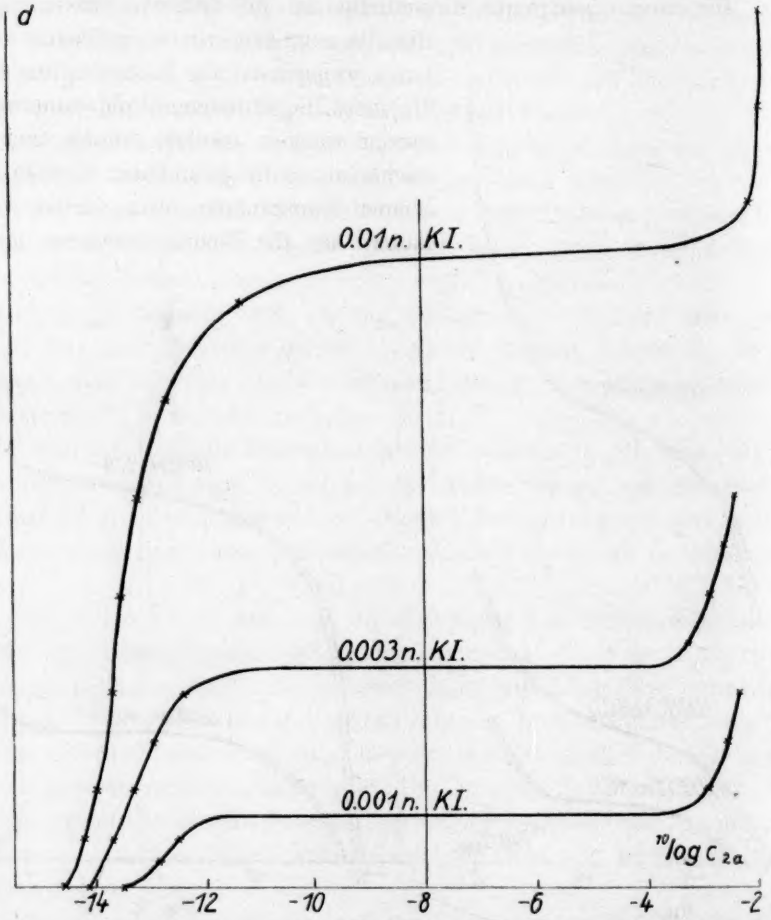

Fig. 9.

Aus dem Verhältnis dieser beiden Anteile wurde der kleinstmögliche Fehler bei der Analyse abgeleitet. Dabei zeigte sich, dass unter geeigneten Versuchsbedingungen die Bestimmung des Chlors, und um so mehr der anderen Halogene, recht genau ist.

Es wurden die Stromspannungskurven für Chloride, Bromide und Jodide mit einer Silberanode experimentell bestimmt, und eine hinreichende Übereinstimmung mit der Theorie gefunden.

Amsterdam, Chemisches Laboratorium der Universität, Januar 1917.

Über Quecksilberjodid. III.

Von

A. Smits.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 10. 16.)

Wie schon früher[1]) ausführlich besprochen wurde, zeigt Jodquecksilber eine sehr eigentümliche Erscheinung, welche darin besteht, dass, nachdem die rote Phase bei 127° in die gelbe umgewandelt ist, der Stoff bis ca. 180° gelb bleibt, aber darauf allmählich immer deutlicher rot gefärbt wird und bei $+255{\cdot}5^{0}$ zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmilzt.

Dieses Verhalten, kombiniert mit der Tatsache, dass der Dampf lichtgelb ist, sagt uns also, dass bei dem Dreiphasengleichgewicht Fest-Flüssigkeit-Dampf, die feste Phase, was die Zusammensetzung anbelangt, zwischen dem Dampf und der Flüssigkeit gelegen ist. Auf Grund dieser Tatsachen wurde eine Pseudofigur abgeleitet, welche einerseits obengenannten Umständen Rechnung trug, andererseits auf einfache Weise erklärte, warum bei plötzlicher Abkühlung des Dampfes die gelbe Modifikation immer am ersten auftritt.

Ungeachtet dessen enthielt die abgeleitete Figur eine Schwierigkeit, welche nicht allein von mir, sondern auch von anderen gefühlt wurde, und mir die Überzeugung gab, dass die entworfene Vorstellung einigermassen abgeändert werden müsste, aber auf welche Weise, konnte noch nicht angegeben werden.

Die Schwierigkeit bestand darin, dass angenommen wurde, dass oberhalb des Umwandlungspunktes die gelben, rhombischen Mischkristalle sich kontinuierlich in die roten tetragonalen umwandeln.

Wie in der letzten Abhandlung über diesen Gegenstand mitgeteilt wurde, hatte Dr. A. L. W. E. van der Veen auf meine Veranlassung mit dem kristallographischen Studium des Quecksilberjodids in der Hoffnung angefangen, dass dieses Studium die Lösung der obengenannten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 365 (1915).

Schwierigkeit geben würde. Dieses ist in der Tat der Fall gewesen. Mittels einer besonderen Sublimationseinrichtung gelang es Dr. van der Veen[1]) oberhalb 127°2 cm lange Kristalle der gelben Modifikation zu erhalten und ein einziges Kristall bei verschiedenen Temperaturen mit grosser Genauigkeit mikroskopisch zu untersuchen. Dabei stellte es sich heraus, dass das anfangs gelbe Kristall oberhalb 200° allmählich eine orange Farbe annahm, welche fortwährend tiefer wurde, aber nicht in rot überging, wie aus dem Versuch mit dem pulverförmigen HgJ_2 geschlossen wurde. Das deutlich orange gefärbte Kristall bildete bei der Schmelztemperatur eine dunkelrote Flüssigkeit. Mit vollkommener Sicherheit konnte hierbei konstatiert werden, dass die Farbeänderung von Gelb in Orange vollkommen kontinuierlich stattfand und nicht mit einer Änderung der Kristallform verbunden ist, so dass die Annahme eines kontinuierlichen Übergangs von rhombisch in tetragonal zwischen 127 und 255·5° verfallen muss. Aus dem Studium Dr. van der Veens folgt also:

1. Dass das innerliche Gleichgewicht zwischen 127 und 255·5° sich sehr merkbar nach der Seite der β-Komponente verschiebt, aber die Farbe beweist, dass die Verschiebung nicht so stark ist, dass die Zusammensetzung der roten Modifikation erreicht wird.

2. dass diese mit einer Farbeänderung verbundene kontinuierliche Verschiebung des innerlichen Gleichgewichts nicht mit einer Änderung der Kristallform verbunden ist.

Diese neuen Resultate machten es notwendig, die gegebenen Darstellungen des pseudo- und des unären Systems abzuändern. Auf diese Weise gezwungen, das Problem des Jodquecksilbers nochmals zu überlegen, fand ich, dass die Lösung schliesslich sehr einfach ist. Eine der Eigentümlichkeiten, welche das System HgJ_2 zeigt, besteht darin, dass, wie schon gesagt, bei dem Tripelpunkt Fest-Flüssigkeit-Dampf die Zusammensetzung des festen Stoffes zwischen derjenigen des Dampfes und der Flüssigkeit liegt, während die Flüssigkeit diejenige Komponente am meisten enthält, deren Konzentration in der festen roten Modifikation am grössten ist.

Bis heute war diese Lage in einem binären System, in welchem keine Verbindung auftritt, noch nicht gefunden, obwohl sie ohne Zweifel mehr vorkommen wird. Augenblicklich ist sie aber eine sehr ungewöhnliche und dieser ist es denn auch zuzuschreiben, dass bei der Darstellung der ursprünglichen Figur nicht sofort an eine andere mögliche Lösung gedacht wurde, welche alle Vorteile der gegebenen besitzt,

[1]) Kon. Akad. v. Wet. **29**, 1557 (1916).

während die Beschwerden, welche gegen die entworfene Darstellung angeführt werden konnten, doch nicht bestehen.

Fangen wir mit der einfachsten Darstellung an, so können wir den T,x-Durchschnitt der Raumdarstellung bei einem konstanten Druck betrachten, und zwar bei einem solchen Druck, dass eine Koexistenz mit Dampf nicht mehr vorkommt.

Es gibt jetzt zwei Möglichkeiten, und die erste, welche ich hier besprechen will, ist diese, dass die $(T,x)_p$-Figur die Gestalt besitzt, welche hier in schwachen Linien angegeben worden ist. Die Pseudokomponenten αHgJ_2 und βHgJ_2 geben also Mischkristalle, aber die Mischung ist beschränkt und ein kontinuierlicher Übergang zwischen Mischkristallen verschiedener Kristallform findet also nicht statt.

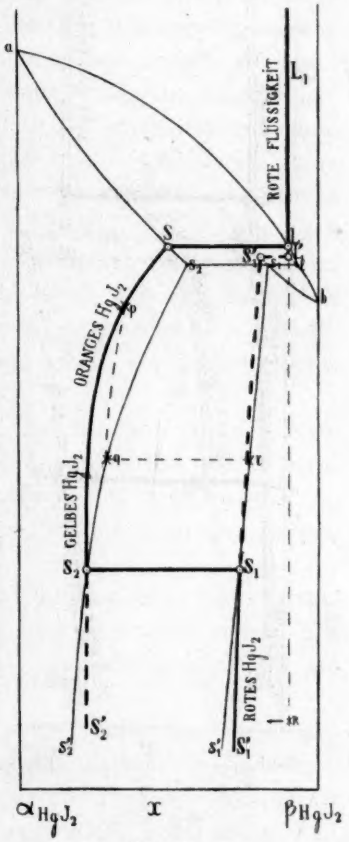

Fig. 1.

Die Lage des unären Systems in diesem Durchschnitt ist durch starke Linien angegeben, so dass der Zusammenhang zwischen dem pseudobinären und unären System sofort deutlich hervortritt.

Das innerliche Gleichgewicht in der roten tetragonalen Modifikation wird unterhalb des Umwandlungspunktes durch die Linie $S_1'S_1$ angegeben. Das innerliche Gleichgewicht in der rhombischen Modifikation, welche zwischen 127 und 255·5° von Gelb kontinuierlich in Orange übergeht, wird durch die Linie S_2S angegeben. Diese Linie biegt sich ziemlich dicht unterhalb des Schmelzpunktes sehr merkbar nach rechts, welches aussagt, dass die unäre Mischkristallphase bei Temperaturerhöhung reicher wird an der β-Pseudokomponente.

Wenn das Quecksilberjodid schmilzt, liegt seine Zusammensetzung zwischen derjenigen der gelben und roten Modifikation bei dem Umwandlungspunkt.

Die gebildete Flüssigkeit ist sehr weich an der β-Komponente, welches mit der Tatsache stimmt, dass die Flüssigkeit dunkelrot gefärbt ist. Das innerliche Gleichgewicht in der flüssigen Phase oberhalb des Schmelzpunktes ist mit der Linie LL_1 angedeutet.

Die Möglichkeit des Auftretens von roten Mischkristallen oberhalb des Umwandlungspunktes durch plötzliche Abkühlung des HgJ_2

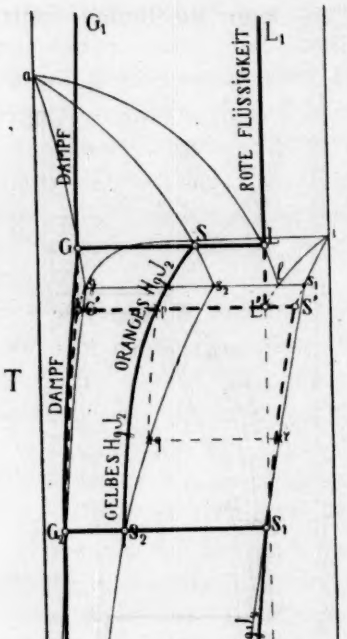

Fig. 2.

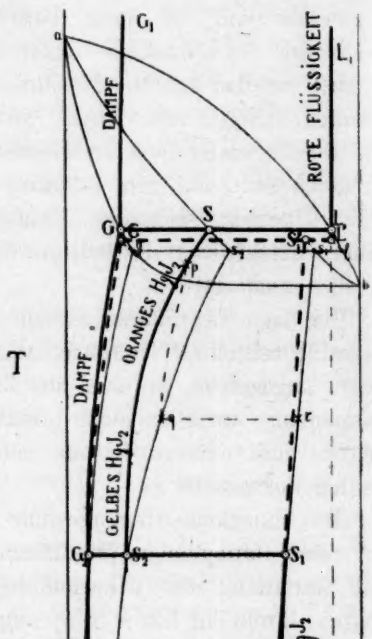

Fig. 3.

von z. B. 210° auf 130° ist auch aus dieser Figur sofort einzusehen, wie auch die direkte Bildung der roten Modifikation durch Abschrecken von geschmolzenem Quecksilberjodid mittels einer Mischung von Kohlendioxyd und Alkohol.

Dieses genügt, um einzusehen, dass die hier gegebene Figur den beobachteten Erscheinungen vollkommen Rechnung trägt.

Um auch diejenigen Erscheinungen erklären zu können, welche bei Anwesenheit von dampfförmigem HgJ_2 auftreten, müssen wir auch die T, x-Projektion der Dreiphasenstreifen des Pseudosystems angeben, sowie die Lage des unären Systems in dieser Projektion.

Bei dieser Darstellung tritt die ungewöhnliche Lage des Systems HgJ_2 am deutlichsten zutage.

Der Dampf, welcher im Tripelpunkt mit der orange-festen Phase und der dunkelroten Flüssigkeit koexistiert, ist leicht gelb gefärbt. Der Dampf enthält also beinahe ausschliesslich die Komponente αHgJ_2 und deshalb liegen die Dampflinien so, wie hier in Fig. 2 angegeben worden ist. Diese ist in der Tat eine ungewöhnliche Lage, welche aber, wie schon gesagt, ohne Zweifel mehr vorkommen wird. Die Dampflinien des unären Systems sind ebenso wie die Linien für die festen unären Phasen und diejenigen für die unäre flüssige Phase durch starke Linien angedeutet. Die Richtung der Dampflinien und der Flüssigkeitslinien im unären System ist noch unsicher. War βHgJ_2 ein Polymer von αHgJ_2, so würde das innerliche Gleichgewicht im Dampfe sich bei Temperaturerhöhung nach links verschieben, doch dass sich dieser Fall hier hervortut, ist nicht wahrscheinlich, weil, wie gesagt, die Flüssigkeit bei der Tripelpunktstemperatur reicher ist an der β-Komponente als die koexistierende feste Phase.

Es scheint also, dass sich hier eine Art Isomerie vortut. Dieses ist jedoch ein Problem, welches erst in der Zukunft gelöst werden kann. Augenblicklich können wir aber zufrieden sein, eine Darstellung gefunden zu haben, welche die beobachteten Erscheinungen auf äusserst einfache und plausible Weise erklärt.

Ich habe in dieser Abhandlung darauf hingewiesen, dass es zwei Möglichkeiten gibt, von welchen die erste hier besprochen wurde. Die zweite weicht nur darin von der ersten ab, dass die Schmelzfigur ein Eutektikum besitzt.

Fig. 2 zeigt für diesen Fall die T, x-Projektion der Dreiphasenstreifen des Pseudosystems mit den Zweiphasenstreifen des innen liegenden unären Systems. Diese Figur, welche ohne weiteres deutlich ist, repräsentiert ebenfalls einen bis heute noch nicht betrachteten Fall, wobei auf dem einen Dreiphasenstreifen für $S + L + G$ die feste Phase zwischen den zwei anderen Phasen liegt, während die Lage auf dem anderen Dreiphasenstreifen die gewöhnliche ist. Es besteht vorläufig kein Grund, die eine Darstellung der anderen vorzuziehen.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass, wie bekannt, HgJ_2 bei höheren Temperaturen sich merkbar in HgJ_2 und J_2 spaltet. Es

ist hier von dieser Spaltung abgesehen, weil sie hier offenbar für die Erscheinung der Allotropie nicht essentiell ist.

Zusammenfassung.

Auf Grund neuerer Untersuchungen ist die Darstellung des Systems HgJ_2 abgeändert worden, wobei die früheren Beschwerden ganz weggefallen sind und ein allerdings befriedigender Anschluss an die beobachteten Erscheinungen erhalten ist.

Amsterdam, Anorgan.-Chemisches Laboratorium der Universität.
19. September 1916.

Doppelsalzbildung zwischen Nitraten und Sulfaten in wässeriger Lösung[1]).

Von

A. Massink.

(Mit 18 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 11. 16.)

Einleitung.

Durch die Untersuchungen von Schreinemakers und Hoenen[2]) und de Waal[3]) ist ein Anfang gemacht bezüglich der Kenntnis der Doppelsalzbildung zwischen Nitraten und Sulfaten der Alkalimetalle, insoweit man NH_4 mit einem Metalle vergleichen darf.

Von mir sind diese Untersuchungen auf die Metalle *K*, *Li*, *Na* und *Cu* erweitert.

Um zu wissen, ob es vielleicht in dem quaternären Systeme $NaNO_3—Na_2SO_4—Cu(NO_3)_2—CuSO_4—H_2O$ andere Verbindungen gibt als in den vier ternären Systemen, welche dem quaternären zugrunde liegen, wurde auch dieses System bei 20° untersucht.

Nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick der untersuchten Systeme und der Temperaturen, welche innegehalten wurden.

a) Ternäre Systeme.

Nr.	Komponenten	Temperatur
1.	$(NH_4)_2SO_4 . NH_4NO_3 . H_2O$	0°, 30°, 70°[2]) [3])
2.	$K_2SO_4 . KNO_3 . H_2O$	35°
3.	$Li_2SO_4 . LiNO_3 . H_2O$	25°, 35°
4.	$CuSO_4 . Na_2SO_4 . H_2O$	20°, 35°
5.	$CuSO_4 . Cu(NO_3)_2 . H_2O$	20°[4])
6.	$Cu(NO_3)_2 . NaNO_3 . H_2O$	20°
7.	$Na_2SO_4 . NaNO_3 . H_2O$	10°, 20°, 25°, 30°, 34°, 35°

b) Quarternäres System.

8.	$CuSO_4 . Cu(NO_3)_2 . NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$	20°

[1]) Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers (Leiden 1913), infolge besonderer Verhältnisse erst jetzt veröffentlicht.

[2]) Chem. Weekbl. **6**, 51 (1909).

[3]) Proefschrift Leiden (1910).

[4]) J. Koppel, Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 1 (1903).

Im Systeme 7 wurden nicht bei allen genannten Temperaturen die Isothermen vollständig bestimmt, sondern, wie später beschrieben werden wird, bei 30° und 34° nur diejenigen Teile, welche im Zusammenhang mit den Isothermen von 25° und 35° wichtig sind.

Was die graphische Darstellung betrifft, so wurden die Gleichgewichte der ternären Systeme durch ein gleichseitiges Dreieck dargestellt, wobei die Zusammensetzung durch Gewichtsprozente angegeben ist; für das quaternäre System wurde die von Schreinemakers[1]) schon vielfach verwendete Methode angewandt.

Durch Anwendung der „Restmethode“[2]) Schreinemakers' habe ich die Zusammensetzung der festen Phasen, welche mit einer Flüssigkeit bestimmter Zusammensetzung im Gleichgewicht war, ermittelt.

Das Gleichgewicht wurde erreicht durch Schütteln der Komponenten in kleinen Flaschen in einem Thermostat mit Toluolregulator.

Alle gebrauchten Salze waren „pro Analysi“-Produkte von Merck, mit Ausnahme von $Cu(NO_3)_2$, $LiNO_3$ und Li_2SO_4, die einer weiteren Reinigung unterworfen wurden.

Für die Analyse wurden die folgenden Methoden befolgt:

In den Systemen 2, 3 und 7 wurde das Sulfat als $BaSO_4$ bestimmt, nach Umsetzung der Nitrate in Chloride mittels HCl. Das Nitrat wurde entweder direkt bestimmt als NH_4 durch Reduktion mittels Aluminiumgries (Merck) und KOH, oder indirekt durch Abrauchen mit H_2SO_4.

Im Systeme 4:
- a) Cu-Gehalt jodometrisch,
- b) SO_4-Gehalt gravimetrisch als $BaSO_4$.

Im Systeme 5:
- a) Cu-Gehalt jodometrisch,
- b) SO_4-Gehalt gravimetrisch und bisweilen
- c) NO_3-Gehalt als NH_4 durch Reduktion.

Im Systeme 6:
- a) Cu-Gehalt jodometrisch,
- b) NO_3-Gehalt als NH_4.

Im Systeme 8:
- a) Cu-Gehalt jodometrisch,
- b) SO_4-Gehalt gravimetrisch,
- c) NO_3-Gehalt als NH_4.

---

[1]) Arch. Néerland des Sc. ex. et nat. Sér. II, Tome XV, 1910, S. 113.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 81 (1893).

Das System $(NH_4)_2SO_4$—NH_4NO_3—H_2O.

Wie einleitend gesagt, war dieses System schon von Schreinemakers und Hoenen bei 30°, von de Waal bei 0° und 70° untersucht worden. Bei diesen drei Temperaturen ergab sich die Existenz folgender Doppelsalze:

$$D_{1.2} = (NH_4)_2SO_4 . 2\,NH_4NO_3,$$
$$D_{1.3} = (NH_4)_2SO_4 . 3\,NH_4NO_3.$$

Näheres vgl. oben loc. cit.

Das System K_2SO_4—KNO_3—H_2O.

Dieses System habe ich bei 35° untersucht. Es ergab sich, dass nur K_2SO_4 und KNO_3 als feste Phasen auftreten.

Fig. 1 gibt eine schematische Darstellung der von mir bestimmten Isotherme.

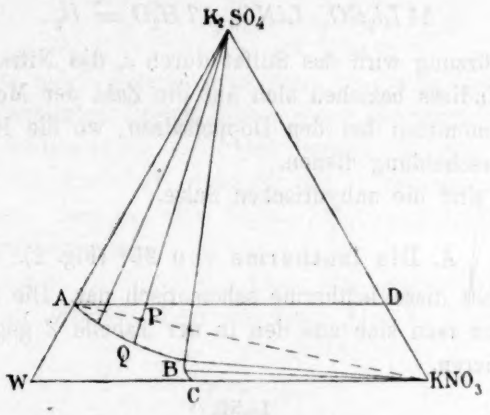

Fig. 1.

Tabelle 1.

System K_2SO_4—KNO_3—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 35° (Fig. 1).

	Komplex		Lösung			Rest		Feste Phase
Nr.	% K_2SO_4	% KNO_3		% K_2SO_4	% KNO_3	% K_2SO_4	% KNO_3	
1	—	—	(*A*)	12·17	0	—	—	K_2SO_4
2	33·88	11·57		6·47	16·29	83·99	2·59	„
3	34·05	24·83	(*B*)	3·42	30·76	—	—	K_2SO_4 + KNO_3
4	—	—	(*B*)	3·28	30·72	36·69	45·81	„ + „
5	—	—	(*B*)	3·46	30·80	—	—	„ + „
6	0·9	55·9		1·17	32·61	—	—	KNO_3
7	—	—	(*C*)	0	34·76	—	—	„

Die Buchstaben (*A*) ... usw. beziehen sich auf Fig. 1.

Die Ergebnisse der Analysen, welche für die Bestimmung der Isotherme nötig waren, sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Das System Li_2SO_4—$LiNO_3$—H_2O.

Dieses System wurde untersucht bei 25° und 35°.

Bei 25° wurden als feste Phasen gefunden die Hydrate:

$$Li_2SO_4 . H_2O = s_1 \quad \text{und} \quad LiNO_3 . 3H_2O = n_3,$$

bei 35° die anhydrischen Salze:

$$Li_2SO_4 = s \quad \text{und} \quad LiNO_3 = n^1),$$

sowie die Hydrate:

$$Li_2SO_4 . H_2O = s_1 \quad \text{und} \quad LiNO_3 . {}^1/_2 H_2O = n_{1/2}$$

und die Doppelsalze:

$$9\,Li_2SO_4 . LiNO_3 . 27\,H_2O = D_1$$

und

$$11\,Li_2SO_4 . LiNO_3 . 17\,H_2O = D_2.$$

Zur Abkürzung wird das Sulfat durch s, das Nitrat durch n dargestellt; die Indices beziehen sich auf die Zahl der Moleküle Kristallwasser, ausgenommen bei den Doppelsalzen, wo die Indices 1 und 2 nur zur Unterscheidung dienen.

s und n sind die anhydrischen Salze.

A. Die Isotherme von 25° (Fig. 2).

Fig. 2 stellt diese Isotherme schematisch dar. Die genauere Form und Lage kann man sich aus den in der Tabelle 2 gegebenen Zahlen leicht konstruieren.

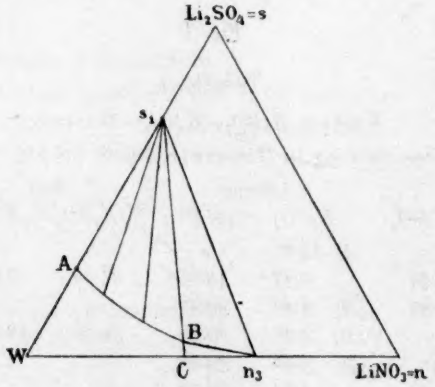

Fig. 2.

[1]) Hier metastabil.

Punkt A stellt die gesättigte wässerige Lösung des $Li_2SO_4 . H_2O$ dar,
„ C „ „ „ „ „ „ „ $LiNO_3 . 3H_2O$ „ ,
„ B „ „ mit $Li_2SO_4 . H_2O + LiNO_3 . 3H_2O$ ges. Lösung „ .
Kurve AB ist die Sättigungslinie des $Li_2SO_4 . H_2O$,
„ BC „ „ „ „ $LiNO_3 . 3H_2O$.
$ABCW$ ist das Feld der ungesättigten Lösungen.
ABs_1 ist das Feld des festen $Li_2SO_4 . H_2O$ + den Lösungen, die mit diesem Hydrate gesättigt sind,
BCn_3 „ „ „ „ „ $LiNO_3 . 3H_2O$ + den Lösungen, die mit diesem Hydrate gesättigt sind,
Bs_1n_3 „ „ „ „ „ $Li_2SO_4 . H_2O + LiNO_3 . 3H_2O$ + Lösung B, die mit beiden Hydraten gesättigt ist.
s_1snn_3 ist das Feld, wo es nur feste Körper gibt.

Man hat hier die Dreiphasenkomplexe:

$$s_1 + n_3 + n \quad \text{und} \quad s_1 + s + n$$

oder $$s_1 + n_3 + s \quad „ \quad n + n_3 + s.$$

Es ist nicht näher untersucht worden, ob die beiden erstgenannten oder die zweitgenannten Dreiphasenkomplexe auftreten.

Aus den Analysendaten stellt sich heraus, dass die Kurve BC so klein ist, dass der Punkt B praktisch mit C zusammenfällt. Hieraus kann man folgern, dass fast alles $Li_2SO_4 . H_2O$ vom $LiNO_3 . 3H_2O$ aus der Lösung verdrängt wird.

Man denke sich in Fig. 2 die Linie AC gezogen. Weil B praktisch mit C zusammenfällt, liegt die ganze Linie AC praktisch inner-

Tabelle 2.

System Li_2SO_4—$LiNO_3$—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 25° (Fig. 2).

Komplex Nr.	Lösung % Li_2SO_4	Lösung % $LiNO_3$	Rest % Li_2SO_4	Rest % $LiNO_3$	Feste Phase
1	(A) 25·79	0	—	—	s_1
2	8·12	18·64	64·16	4·68	„
3	1·14	33·90	66·35	8·47	„
4	0·19	43·45	41·73	22·38	„
5	(B) ± 0	47·60	—	—	$n_3 + s_1$
6	(C) 0	47·58	—	—	n_3

$s_1 = Li_2SO_4 . H_2O$. Zusammensetzung: { 85·94 % Li_2SO_4 / 14·06 „ Wasser

$n_3 = LiNO_3 . 3H_2O$. „ { 56·11 % $LiNO_3$ / 43·89 „ Wasser

halb des Sektors ABs_1; Hinzufügung der Lösung C zur Lösung A hat daher auch immer Abscheidung des Hydrates s_1 zur Folge.

B. Die Isotherme von 35°.

Aus den Arbeiten von Donnan und Burt[1]) über das binäre System $LiNO_3$—H_2O geht hervor, dass das Hydrat $LiNO_3 . {}^1/_2 H_2O$ bei 35° der stabile Bodenkörper ist. Der Gehalt der gesättigten Lösung ist $\pm$ 59 % $LiNO_3$. Die Tabelle 3 am Ende dieser Abteilung B zeigt, dass von mir ein höherer Gehalt gefunden wurde, nämlich 61·93 % $LiNO_3$.

Auch die Lösung, welche das Nitrat (vorläufig ohne nähere Präzision, ob hiermit das anhydrische Salz oder das Hydrat $n_{1/2}$ gemeint ist) und Sulfat als Bodenkörper enthielt, ergab ungefähr ebenso viel $LiNO_3$; die folgenden Werte wurden von mir bestimmt:

62·02
61·97
62·00
62·14 } % $LiNO_3$.

Der Sulfatgehalt war praktisch gleich 0. Es hat sich herausgestellt, dass hier das $LiNO_3$ (anhydrisches Salz) als Bodenkörper auftrat. Später habe ich auch eine Lösung bekommen, die mit dem Hydrate $LiNO_3 . {}^1/_2 H_2O$ gesättigt war. Diese enthielt 59·49 % $LiNO_3$, also nahe den Gehalt von Donnan und Bart gefunden.

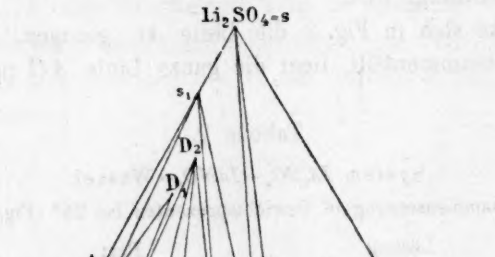

Fig. 3.

In Fig. 3 ist die Isotherme von 35° schematisch dargestellt. Durch das Auftreten der beiden Doppelsalze D_1 und D_2 ist sie weniger einfach als die von 25°.

[1]) Journ. Chem. Soc. London 83, I, 335 (1903).

Die Bodenkörper, welche bei 35° auftreten, sind folgende:

die anhydrischen Salze: $Li_2SO_4 = s$ und $LiNO_3 = n$ (metastabil),

die Hydrate: $Li_2SO_4 . H_2O = s_1$ und $LiNO_3 . {}^1/_2 H_2O = n_{1/2}$.

die Doppelsalze: $9\,Li_2SO_4 . LiNO_3 . 27\,H_2O = D_1$

und $11\,Li_2SO_4 . LiNO_3 . 17\,H_2O = D_2$.

Diese Doppelsalze waren bisher nicht bekannt.

Die in Fig. 3 schematisch dargestellte Isotherme besteht aus den folgenden Teilen:

AB, die Sättigungskurve von s_1,
BC, „ „ „ D_1,
CD, „ „ „ D_2,
DE, „ „ „ s_1,
EF, „ „ „ s,
FG, „ „ „ n.

Diese letzte Kurve FG ist wieder sehr klein, da F praktisch mit G zusammenfällt. Die Kurven DE und EF muss man sich nahe an der Seite $W—LiNO_3$ des Dreiecks liegend denken.

In der Lösung 16 (Tabelle 3), welche mit D_2 gesättigt ist, beträgt der Sulfatgehalt nur 0·08 %.

Zur richtigen Bereitung einzelner Komplexe war es unbedingt nötig, das $LiNO_3 . 3\,H_2O$ vorher teils zu entwässern, weil dieses Hydrat mehr Wasser enthält als die mit $n_{1/2}$ oder n gesättigten Lösungen.

Diese Isotherme zeigt verschiedene Merkwürdigkeiten. An erster Stelle ist die Zusammensetzung der Doppelsalze merkwürdig. Zweitens ist es interessant, dass die Sättigungskurve des Hydrats s_1 aus zwei verschiedenen Teilen besteht, nämlich AB und DE (vgl. Fig. 3).

Hiervon ist schon früher ein Beispiel gefunden von Dukelski[1]) im Systeme $Na_2O—(CH_3 . CO)_2O—H_2O$ bei 30°.

Die Zusammensetzung des Doppelsalzes ist durch die Restmethode nach vielen mühevollen Arbeiten von mir sichergestellt.

Ein Teil der Sättigungskurve EF des anhydrischen $Li_2SO_4 = s$ und der Kurve FG des anhydrischen $LiNO_3 = n$ sind metastabil. Die stabile Sättigungskurve des $LiNO_3 . {}^1/_2 H_2O = n_{1/2}$ wird wahrscheinlich von einem Punkte auf EF zwischen E und F nach einem Punkt der Seite $W—LiNO_3$ des Komponentendreiecks zwischen n_3 und E gehen.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **62**, 114 (1909). Vgl. auch F. A. H. Schreinemakers, Bakhuis Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, 3. Heft, 1. Teil, S. 158, Fig. 70.

Diese stabile Kurve wird vermutlich praktisch auch als ein Punkt erscheinen, gerade wie dies mit der Kurve FG der Fall ist.

Über die Zerlegung der Doppelsalze unter Einwirkung des Wassers sei das Folgende bemerkt:

Zieht man in Fig. 3 die Linien D_1W und D_2W, so leuchtet ein: Die Linie D_1W wird die Sättigungskurve BC des Doppelsalzes D_1 schneiden; in der schematischen Figur ist dies nicht der Fall, aber wenn man (Tabelle 3) den Linien und Punkten ihre genaue Lage gibt, tritt es tatsächlich ein. Die Kurve AB ist nämlich tatsächlich viel kleiner als in Fig. 3 angegeben, so dass der Punkt B noch an der linken Seite der Linie D_1W liegt.

Das Doppelsalz D_1 löst sich also bei 35° unverändert in Wasser.

Anders jedoch das Doppelsalz D_2: Die Linie D_2W schneidet die Sättigungskurve CD des Salzes D_2 gar nicht; D_2 wird also vom Wasser zerlegt. Wie dies geschieht, folgt aus der genauen Reproduktion der Analysenziffern (Tabelle 3): Die Linie D_2W schneidet nämlich zuerst das Dreieck $D_1D_2s_1$, dann das Dreieck Bs_1D_1, danach gerade noch den Sektor D_1BC ganz nahe an dem Punkte B (man könnte auch sagen, sie ginge zufällig durch B) und zuletzt das Feld der ungesättigten Lösungen.

Hinzufügung des Wassers führt den Komplex also zuerst in das Dreieck $D_1D_2s_1$ hinein; folglich entsteht der Komplex $D_1 + D_2 + s_1$, also eine Mischung von drei festen Stoffen. Es tritt hier folgende Reaktion ein:

$$D_2 + \text{Wasser} \rightleftarrows s_1 + D_1,$$

oder in Worten: Das Doppelsalz $D_2 = 11Li_2SO_4 . LiNO_3 . 17H_2O$ spaltet sich unter Wasseraufnahme in eine Mischung des Doppelsalzes $D_1 = 9Li_2SO_4 . LiNO_3 . 27H_2O$ und des Hydrats $s_1 = Li_2SO_4 . H_2O$.

Weitere Wasseraufnahme führt den Komplex in das Dreieck Bs_1D_1, es entsteht also eine Mischung der festen Körper $s_1 + D_1$ und der mit diesen gesättigten Lösung B. Bei der oben erwähnten Reaktion ist dann alles feste D_2 aufgezehrt, und es ist durch weitere Wasseraufnahme das Gemisch der Bodenkörper $D_1 + s_1$, und ausserdem die mit diesen beiden gesättigte Lösung B entstanden.

Weitere Wasseraufnahme wird die Lösung eines der beiden festen Körper bewirken; dies ist mit s_1 der Fall: also bleibt nur festes $D_1 +$ eine hiermit gesättigte Lösung der Kurve BC übrig. Dies ist also der Fall, wenn durch weitere Wasserzufuhr der Komplex in den Sektor D_1BC geführt worden ist. Zuletzt löst sich auch D_1 ganz auf, und

Tabelle 3.

System Li_2SO_4—$LiNO_3$—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 35° (Fig. 3).

Komplex Nr.	Lösung % Li_2SO_4	Lösung % $LiNO_3$	Rest % Li_2SO_4	Rest % $LiNO_3$	Feste Phase
1	(*A*) 24·76	0	—	—	s_1
2	24·55	0·76	59·05	0·31	„
3	23·88	1·48	58·97	4·55	D_1
4	22·19	3·04	56·25	4·35	„
5	21·11	4·15	—	—	„
6	20·48	4·99	56·59	4·46	„
7	16·10	8·98	44·70	5·68	„
8	13·13	12·31	57·86	5·79	„
9	9·25	16·79	56·33	6·08	„
10	(*C*) 7·50	19·12	54·80	7·23	$D_1 + D_2$
11	7·41	19·25	51·66	9·81	D_2
12	6·78	20·14	61·99	7·54	„
13	5·16	22·18	51·25	10·74	„
14	2·26	28·63	50·79	12·77	„
15	0·17	41·83	23·46	30·56	„
16	0·08	49·54	44·12	23·57	„
17	(*D*) ± 0	50·55	50·70	20·20	$D_2 + s_1$
18	± 0	52·03	50·64	21·66	s_1
19	± 0	56·73	52·08	22·11	„
20	± 0	57·06	49·96	24·32	„
21	± 0	57·97	47·03	26·31	„
22	(*E*) ± 0	57·91	39·37	32·16	$s_1 + s$
23	± 0	59·65	36·12	38·14	s
24	± 0	62·02	30·35	50·37	s
25	(*F*) ± 0	61·97	32·47	42·20	$s + n$
26	± 0	62·02	32·00	42·46	$s + n$
27	± 0	62·00	32·04	45·03	$s + n$
28	± 0	62·14	18·24	62·29	$s + n$
29	(*G*) 0	61·93	—	—	n
30	0	59·49	—	—	$n^1/_2$

$s = Li_2SO_4$.

$n = LiNO_3$.

$s_1 = Li_2SO_4 . H_2O$. Zusammensetzung: 85·94 % Li_2SO_4, 14·06 „ Wasser.

$n^1/_2 = LiNO_3 . {}^1/_2 H_2O$. „ 88·45 % $LiNO_3$, 11·55 „ Wasser.

$D_1 = 9\,Li_2SO_4 . LiNO_3 . 27\,H_2O$. „ 64·07 % Li_2SO_4, 4·47 „ $LiNO_3$, 31·46 „ Wasser.

$D_2 = 11\,Li_2SO_4 . LiNO_3 . 17\,H_2O$. „ 76·34 % Li_2SO_4, 4·35 „ $LiNO_3$, 19·31 „ Wasser.

resultiert eine ungesättigte Lösung, sobald der Komplex in das Feld der ungesättigten Lösungen tritt.

Das System $CuSO_4$—Na_2SO_4—H_2O bei 20° (Fig. 4).

Dieses ternäre System ist eine Unterabteilung des später zu besprechenden quaternären Systems:

$$CuSO_4—Na_2SO_4—NaNO_3—Cu(NO_3)_2—H_2O.$$

Tabelle 4.

System $CuSO_4$—Na_2SO_4—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 20° (Fig. 4).

Komplex Nr.	Lösung % $CuSO_4$	Lösung % Na_2SO_4	Rest % $CuSO_4$	Rest % Na_2SO_4	Feste Phase
1	(*P*) 0	16·25	—	—	Na_{10}
2	5·69	15·99	1·50	36·61	„
3	(*Q*) 11·22	15·45	—	—	$Na_{10} + D$
4	13·30	13·78	27·29	25·53	*D*
5	(*R*) 15·54	11·85	—	—	$Cu_5 + D$
6	16·51	6·09	53·67	1·31	Cu_5
7	(*S*) 17·52	0	—	—	„

$Na_{10} = Na_2SO_4 . 10H_2O.$ Zusammensetzung: { 44·10 % Na_2SO_4 ; 55·90 „ Wasser.

$Cu_5 = CuSO_4 . 5H_2O.$ „ { 63·93 % $CuSO_4$; 36·07 „ Wasser.

$D = CuSO_4 . Na_2SO_4 . 2H_2O.$ „ { 47·27 % $CuSO_4$; 42·07 „ Na_2SO_4 ; 10·66 „ Wasser.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O = Cu_5.$

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O = Na_{10}$

$Na_2SO_4 \cdot CuSO_4\,2H_2O = D.$

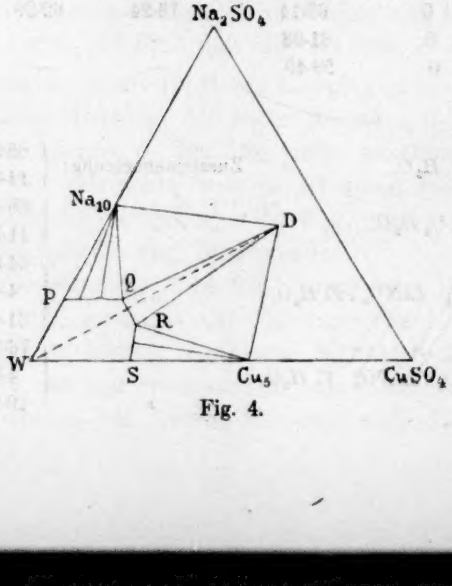

Fig. 4.

Wennschon Koppel[1]) dieses ternäre System ausführlich untersucht hat, schien es mir jedoch erwünscht, die Isotherme von 20° zu bestimmen.

Aus Fig. 4 und Tabelle 4 kann man leicht ableiten, was hier von mir gefunden ist, ganz übereinstimmend mit den Untersuchungen Koppels.

Das System $CuSO_4$—$Cu(NO_3)_2$—H_2O.

A. Die Isotherme von 20° (Fig. 5).

Fig. 5 stellt diese Isotherme schematisch dar. Doppelsalze treten hier nicht auf, nur die Hydrate:

$$CuSO_4 . 5H_2O = s_5 \quad \text{und} \quad Cu(NO_3)_2 . 6H_2O = n_6$$

sind Bodenkörper. Alle Komplexe, wo eine der Phasen eine gesättigte Lösung ist, können nach Fig. 5 aus den beiden Hydraten und einer angemessenen, nicht zu grossen Menge Wasser gebildet werden.

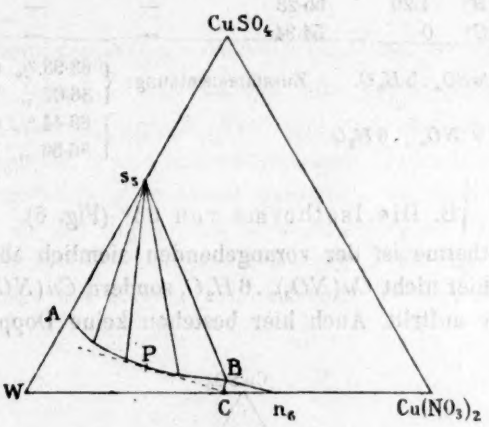

Fig. 5.

Das Gebiet, wo s_5 als Bodenkörper fungiert, hat eine viel grössere Ausdehnung als das, wo n_6 Bodenkörper ist. Dies ist eine Folge der starken Löslichkeitsabnahme des $CuSO_4 . 5H_2O$ durch Hinzufügung des $CuNO_3 . 6H_2O$. In der mit beiden Hydraten gesättigten Lösung B ist der Gehalt an Sulfat nur 1·1 %. Wenn auch die Löslichkeitsabnahme hier ziemlich bedeutend ist, so ist sie doch nicht so stark wie in dem Systeme Li_2SO_4—$LiNO_3$—H_2O, wo praktisch alles Sulfat vom Nitrat aus der Lösung verdrängt wird.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 42, 1 (1903).

Zieht man die Linie $A\,n_6$, so sieht man, dass die Hinzufügung von n_6 zur Lösung A ein Auskristallisieren von s_5 bewirkt; zieht man Cs_5, so sieht man, dass die Hinzufügung von s_5 zu Lösung C, Auflösung von n_6 bewirkt.

Die Tabelle 5 enthält die Daten zur Herstellung von Fig. 5.

Tabelle 5.

System $CuSO_4$—$Cu(NO_3)_2$—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 20° (Fig. 5).

Komplex Nr.	Lösung		Rest		Feste Phase
	% $CuSO_4$	% $Cu(NO_3)_2$	% $CuSO_4$	% $Cu(NO_3)_2$	
1	(*A*) 17·52	0	—	—	s_5
2	7·77	11·51	—	—	„
3	2·42	34·24	50·47	7·89	„
4	1·69	40·24	50·87	8·85	„
5	(*B*) 1·08	55·08	17·40	43·88	$s_5 + n_6$
6	(*B*) 1·20	55·28	—	—	$s_5 + n_6$
7	(*C*) 0	54·94	—	—	n_6

$s_5 = CuSO_4 . 5H_2O$. Zusammensetzung: { 63·93 % $CuSO_4$ / 36·07 „ Wasser.

$n_6 = Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$. „ { 63·44 % $Cu(NO_3)_2$ / 36·56 „ Wasser.

B. Die Isotherme von 35° (Fig. 6).

Diese Isotherme ist der vorangehenden ziemlich ähnlich. Nur sei bemerkt, dass hier nicht $Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$, sondern $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O = n_3$ als feste Phase auftritt. Auch hier bestehen keine Doppelsalze.

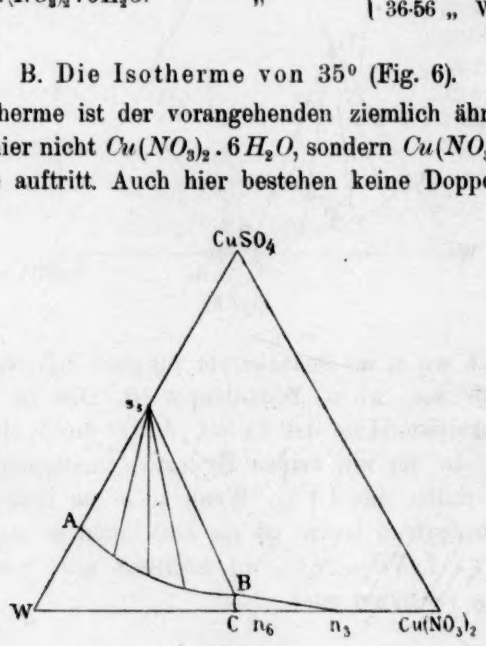

Fig. 6.

Tabelle 6.

System $CuSO_4$—$Cu(NO_3)_2$—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 35° (Fig. 6).

Komplex Nr.	Lösung		Rest		Feste Phase
	% $CuSO_4$	% $Cu(NO_3)_2$	% $CuSO_4$	% $Cu(NO_3)_2$	
1	(*A*) 21·00	0	—	—	s_5
2	11·04	11·37	53·46	1·86	„
3	1·62	43·10	52·17	8·14	„
4	0·86	51·90	49·41	11·21	„
5	0·70	54·67	—	—	„
6	1·02	59·11	—	—	„
7	(*B*) 1·27	60·53	5·22	62·26	$s_5 + n_3$
8	(*C*) 0	60·92	—	—	n_3

$s_5 = CuSO_4 . 5H_2O$. Zusammensetzung: 63·93 % $CuSO_4$, 36·07 „ Wasser.

$n_3 = Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$. „ 77·63 % $Cu(NO_3)_2$, 22·37 „ Wasser.

Das System $Cu(NO_3)_2$—$NaNO_3$—H_2O bei 20° (Fig. 7).

In diesem Systeme gibt es bei 20° keine Doppelsalze. Nur $Cu(NO_3)_2 . 6H_2O = Cu_6$ und $NaNO_3$ sind die stabilen Bodenkörper. In einigen Komplexen wurde das wasserärmere Hydrat $Cu(NO_3)_2 . 3H_2O = Cu_3$ als metastabile feste Phase gefunden, wie sich aus der Restanalyse ergab. In der Fig. 7 sind diese metastabilen Lösungen durch die punktierte Kurve DE dargestellt. Lösung D ist mit $Cu_3 + NaNO_3$ gesättigt. Die Lage der Kurve DE innerhalb des ungesättigten Feldes stimmt mit ihrer Metastabilität.

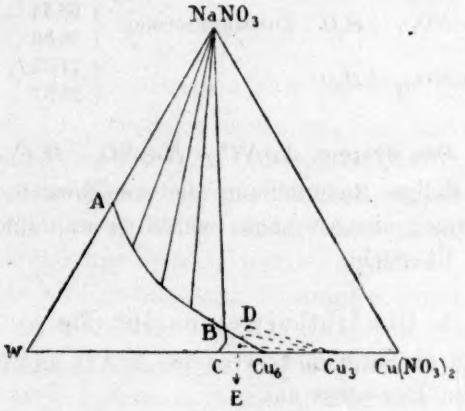

Fig. 7.

Das Auftreten dieses metastabilen Bodenkörpers wird vielleicht veranlasst durch Vorwärmen des Komplexes. Die Temperatur steigt dann über den Umwandlungspunkt des Cu_6 in Cu_3 (24·5°) und bei der Abkühlung im Thermostaten bis 20° bleibt Cu_3 als Bodenkörper bestehen, oft noch nach wochenlangem Schütteln. Bringt man auch nur ganz wenig des stabilen Hydrats Cu_6 in den Komplex, so wird die Übersättigung bald aufgehoben und Cu_6 kristallisiert aus. Nach einiger Zeit ist nur Cu_6 als Bodenkörper vorhanden.

Tabelle 7 enthält die Daten zur Darstellung der Fig. 7.

Tabelle 7.

System $Cu(NO_3)_2$—$NaNO_3$—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 20° (Fig. 7).

	Komplex Nr.	Lösung % $Cu(NO_3)_2$	Lösung % $NaNO_3$	Rest % $Cu(NO_3)_2$	Rest % $NaNO_3$	Feste Phase
	1	(*A*) 0	46·80	—	—	$NaNO_3$
	2	3·38	43·51	1·50	79·03	„
	3	29·25	19·89	—	—	„
	4	46·32	8·19	12·92	74·40	„
	5	(*B*) 53·19	5·28	53·06	9·71	$NaNO_3 + Cu_6$
	6	(*B*) 53·42	5·26	61·56	2·86	„ + „
	7	54·34	4·29	60·12	1·32	Cu_6
	8	55·76	2·07	60·84	0·90	„
	9	(*C*) 55·94	0	—	—	„
Metastabil	10	(*D*) 56·69	5·73	41·13	37·08	$NaNO_3 + Cu_3$
Metastabil	11	56·45	5·60	—	—	„ + „
Metastabil	12	57·00	3·59	71·76	1·36	Cu_3
Metastabil	13	(*E*) 57·00	1·98	71·28	—	„

$Cu_6 = Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$. Zusammensetzung: 63·44 % $Cu(NO_3)_2$, 36·56 „ Wasser.

$Cu_3 = Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$. „ 77·63 % $Cu(NO_3)_2$, 22·37 „ Wasser.

Das System $NaNO_3$—Na_2SO_4—H_2O.

Eine vollständige Beschreibung der verschiedenen von mir bestimmten Isothermen dieses Systems würde zu weit führen. Es genüge hier eine kurze Übersicht.

A. Die Isotherme von 10° (Fig. 8).

Diese enthält die Sättigungskurven des $NaNO_3$ und $Na_2SO_4 . 10H_2O$. Doppelsalze treten hier nicht auf.

Die Kurve des Nitrats ist viel kleiner als die des Sulfats. Der Ge-

halt an Sulfat der mit $Na_2SO_4 . 10H_2O$ gesättigten Lösungen nimmt bei steigendem Gehalte an Nitrat von $\pm 8{\cdot}25$ bis $\pm 3\,\%$ ab.

Tabelle 8.

System $NaNO_3$—Na_2SO_4—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 10° (Fig. 8).

Komplex Nr.	Lösung			Rest		Feste Phase
		% Na_2SO_4	% $NaNO_3$	% Na_2SO_4	% $NaNO_3$	
1	(*A*)	8·26	0	—	—	s_{10}
2		3·13	32·25	33·99	7·51	„
3		2·87	41·20	32·82	10·59	„
4	(*B*)	3·08	42·68	26·21	27·18	$s_{10} + n$
5		2·85	42·40	6·26	77·40	$s_{10} + n$
6	(*C*)	0	44·60	—	—	n

$s_{10} = Na_2SO_4 . 10H_2O$. Zusammensetzung: { 44·10 % Na_2SO_4 / 55·90 „ Wasser.

$n = NaNO_3$.

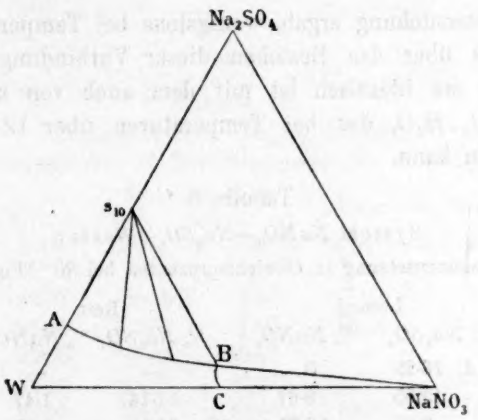

Fig. 8.

B. Die Isotherme von 20° (Fig. 9).

Diese besteht aus den Sättigungskurven des $NaNO_3$ und $Na_2SO_4 . 10H_2O$, wie bei 10°, und der des Doppelsalzes $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$. Letzteres wird vom Wasser bei dieser Temperatur gespalten. Die niedrigste Temperatur, bei der das Doppelsalz noch als stabiler Bodenkörper neben der Lösung besteht, wurde von mir zu 12·8° bestimmt. Dieses Doppelsalz wird erwähnt von Naumann-Zirkel[1]). Kopp und Will[2]) beschreiben ein schon von Marignac[3]) erwähntes Doppelsalz

[1]) Elemente der Mineralogie, S. 574, 1901.

[2]) Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chemie, S. 139, 1857.

[3]) Ann. d. Mines [5] 12, 44 (1857).

$2\,NaNO_3 . 2\,Na_2SO_4 . 3\,H_2O$, das durch freiwillige Verdunstung zweckmässig gewählter ternärer Lösungen entsteht.

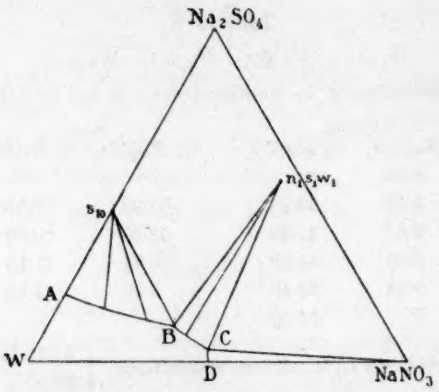

Fig. 9.

Meine Untersuchung ergab, wenigstens bei Temperaturen von 10° bis 35°, nichts über das Bestehen dieser Verbindung. Ich bin der Meinung, dass sie identisch ist mit dem auch von mir gefundenen $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$, das bei Temperaturen über 12·8° als Bodenkörper auftreten kann.

Tabelle 9.

System $NaNO_3$—Na_2SO_4—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 20° (Fig. 9).

Komplex Nr.	Lösung		Rest		Feste Phase
	% Na_2SO_4	% $NaNO_3$	% Na_2SO_4	% $NaNO_3$	
1	(*A*) 16·25	0	—	—	s_{10}
2	13·55	9·67	37·14	1·47	„
3	8·63	33·75	34·21	9·35	„
4	(*B*) 8·74	33·80	39·97	26·04	$s_{10} + n_1 s_1 w_1$
5	(*B*) 8·80	33·90	39·63	28·85	„ + „
6	7·70	34·53	55·16	35·10	$n_1 s_1 w_1$
7	6·22	37·42	54·37	34·95	„
8	4·18	41·69	51·24	35·59	„
9	(*C*) 3·21	44·31	44·72	39·80	$n_1 s_1 w_1 + n$
10	(*C*) 3·39	44·51	—	—	„ + „
11	(*D*) 0	46·80	—	—	n

$s_{10} = Na_2SO_4 . 10\,H_2O$. Zusamensetzung: { 44·10 % Na_2SO_4 / 55·90 „ $NaNO_3$.

$n = NaNO_3$.

$n_1 s_1 w_1 = NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$. „ { 57·96 % Na_2SO_4 / 34·68 „ $NaNO_3$ / 7·36 „ Wasser.

C. Die Isotherme von 25° (Fig. 10).

Diese Isotherme besteht aus den Sättigungskurven der anhydrischen Salze $NaNO_3$ und Na_2SO_4, des Hydrats $Na_2SO_4 . 10 H_2O$, sowie der Doppelsalze $3 NaNO_3 . 4 Na_2SO_4$ und $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$.

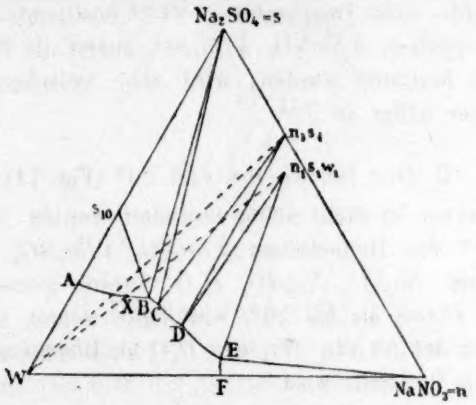

Fig. 10.

Tabelle 10.

System $NaNO_3$—Na_2SO_4—Wasser.
Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 25° (Fig. 10).

Komplex Nr.	Lösung		Nicht gepresster Rest		Gepresster Rest		Feste Phase
	% Na_2SO_4	% $NaNO_3$	% Na_2SO_4	% $NaNO_3$	% Na_2SO_4	% $NaNO_3$	
1	(*A*) 21·88	0	—	—	—	—	s_{10}
2	16·67	12·96	38·73	2·56	—	—	„
3	(*B*) 15·68	23·34	55·37	7·10	58·14	3·28	$s_{10} + s$
4	(*C*) 14·28	25·65	47·33	23·27	—	—	$s + n_2s_4$
5	13·53	26·15	40·68	29·21	55·64	29·48	n_2s_4
6	(*D*) 9·18	32·53	38·63	32·64	53·30	33·43	$n_2s_4 + n_1s_1w_1$
7	8·33	33·77	34·24	34·34	—	—	$n_1s_1w_1$
8	7·01	35·63	33·12	34·84	53·57	35·30	„
9	4·54	41·30	—	—	—	—	„
10	4·04	42·86	38·48	37·22	—	—	„
11	(*E*) 3·14	46·13	2·83	87·74	—	—	$n_1s_1w_1 + n$
12	0	47·47	—	—	—	—	n

$s = Na_2SO_4$.
$n = NaNO_3$.

$s_{10} = Na_2SO_4 . 10 H_2O$. Zusammensetzung: 44·10 % Na_2SO_4, 55·90 „ Wasser.

$n_2s_4 = 3 NaNO_3 . 4 Na_2SO_4$. „ 69·02 % Na_2SO_4, 30·98 „ $NaNO_3$.

$n_1s_1w_1 = NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$. „ 57·96 % Na_2SO_4, 34·68 „ $NaNO_3$, 7·36 „ Wasser.

Das erstgenannte dieser Doppelsalze ist von mir neu gefunden und wird wie das andere von Wasser zerlegt. Die Sättigungskurve des Na_2SO_4 ist sehr kurz, woraus erhellt, dass die Temperatur, bei der dieses Salz zuerst neben der Lösung besteht, nur wenig niedriger als 25° ist. Es wurde diese Temperatur zu 24·2° bestimmt. Die Temperatur, bei der das Doppelsalz $3NaNO_3 . 4Na_2SO_4$ zuerst als Bodenkörper auftritt, ist nicht bestimmt worden, wird aber zwischen 20° und 24·2° liegen, und zwar näher an 20°.

D. Die Isotherme von 30° (Fig. 11).

Die Isotherme ist nicht völlig bestimmt worden; nur ein Teil der Sättigungskurve des Doppelsalzes $3NaNO_3 . 4Na_2SO_4$ und die Kurve des Doppelsalzes $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$ wurden gemessen. Die letzte Kurve ist viel kürzer als bei 25°, was dahin deutet, dass die höchste Temperatur, bei der $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$ als Bodenkörper auftritt, nur wenig höher als 30° sein wird.

Tabelle 11.

System $NaNO_3$—Na_2SO_4—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 30° (Fig 11).

Komplex Nr.	Lösung		Rest		Feste Phase
	% Na_2SO_4	% $NaNO_3$	% Na_2SO_4	% $NaNO_3$	
1	(*A*) 6·76	37·13	33·31	34·67	n_3s_4
2	6·34	37·93	—	—	„
3	5·50	39·69	—	—	„
4	5·05	40·69	—	—	„
5	4·74	41·81	38·36	36·45	„
6	(*B*) 4·48	41·83	34·83	37·30	$n_3s_4 + n_1s_1w_1$
7	3·86	43·03	—	—	$n_1s_1w_1$
8	3·19	45·25	34·67	39·03	„
9	(*C*) 3·00	46·19	27·94	48·84	$n_1s_1w_1 + n$
10	(*C*) 2·89	46·50	—	—	„ + „

$n = NaNO_3$.

$n_3s_4 = 3NaNO_3 . 4Na_2SO_4$. Zusammensetzung: 69·02 % Na_2SO_4, 30·98 „ $NaNO_3$.

$n_1s_1w_1 = NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$. „ 57·96 % Na_2SO_4, 34·68 „ $NaNO_3$, 7·36 „ Wasser.

Es ist mir indessen nicht gelungen, diese Temperatur auf direktem Wege mit einiger Sicherheit zu bestimmen. Auf graphischem, indirektem Wege bestimmte ich sie zu $\pm 32°$. Näheres darüber würde hier zu weit führen.

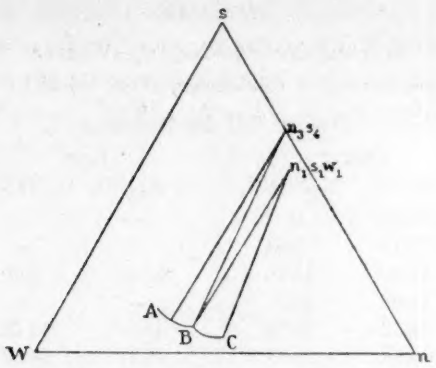

Fig. 11.

E. Die Isotherme von 34°.

Auch diese Isotherme ist von mir nur teilweise bestimmt. Man könnte erwarten, dass hier das Doppelsalz $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$ nicht mehr als stabiler Bodenkörper auftreten würde; jedoch wurde nur dieses Salz als Bodenkörper gefunden, obwohl es metastabil ist, wie aus der Besprechung der Isotherme von 35° hervorgehen wird. Die entsprechende Figur ist unter F gegeben.

Tabelle 12.

System $NaNO_3$—Na_2SO_4—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 34°.

Komplex Nr.	Lösung		Rest		Feste Phase
	% Na_2SO_4	% $NaNO_3$	% Na_2SO_4	% $NaNO_3$	
1	8·84	33·83	37·10	33·40	$n_1s_1w_1 + ?$
2	5·35	40·15	37·11	36·76	$n_1s_1w_1$
3	4·58	41·99	38·78	37·52	„
4	3·88	43·70	36·03	38·58	„
5	3·10	45·31	33·00	39·34	„
6	3·06	45·83	30·65	40·16	„
7	2·33	47·24	34·52	40·11	„
8	2·51	47·66	—	—	$n_1s_1w_1 + n$

$n = NaNO_3$.

$n_1s_1w_1 = NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$. Zusammensetzung: 57·96 % Na_2SO_4, 34·68 „ $NaNO_3$, 7·36 „ Wasser.

F. Die Isotherme von 35° (Fig. 12 und 13).

Diese Isotherme wurde völlig bestimmt, und ergab sich als zusammengesetzt aus den Sättigungskurven der anhydrischen Salze $NaNO_3$

Tabelle 13.

System $NaNO_3$—Na_2SO_4—Wasser.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 35° (Fig. 12).

(Stabiler Teil der Isotherme.)

Komplex Nr.	Lösung		Rest		Feste Phase
	% Na_2SO_4	% $NaNO_3$	% Na_2SO_4	% $NaNO_3$	
1	(*A*) 32·54	0	—	—	s
2	27·10	5·64	—	—	s
3	20·60	14·25	57·32	7·70	s
4	12·85	24·93	—	—	s
5	12·32	25·96	49·99	14·46	s
6	(*B*) 9·52	29·77	52·31	16·57	$s + n_3s_4$
7	7·64	30·82	33·44	31·06	n_3s_4
8	4·57	33·42	50·67	31·91	„
9	2·51	37·87	—	—	„
10	2·98	39·36	—	—	„
11	(*C*) 4·12	40·48	31·44	38·18	$n_3s_4 + n_3s_2$
12	3·35	42·06	—	—	n_3s_2
13	1·92	45·79	28·07	46·69	„
14	(*D*) 2·52	47·99	14·41	68·66	$n_3s_2 + n$
15	(*D*) 2·60	48·03	—	—	„ + „
16	0·32	48·61	± 0	83·00	n
17	0	49·31	—	—	n

$s = Na_2SO_4$.

$n = NaNO_3$.

$n_3s_4 = 3\,NaNO_3 . 4\,Na_2SO_4$. Zusammensetzung: 69·02 % Na_2SO_4, 30·98 „ $NaNO_3$.

$n_3s_2 = 3\,NaNO_3 . 2\,Na_2SO_4$. „ 52·70 % Na_2SO_4, 47·30 „ $NaNO_3$.

Zusammensetzung in Gewichtsprozenten bei 35° (Fig. 13).

(Metastabiler Teil der Isotherme.)

I	(*P*)	8·68	34·30	36·62	34·98	$n_1s_1w_1$
II		7·55	36·12	35·24	35·27	„
III	(*D*)	2·53	47·83	35·39	40·34	$n_1s_1w_1$ (+ n?)

$n = NaNO_3$.

$n_1s_1w_1 = NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$. Zusammensetzung: 57·96 % Na_2SO_4, 34·68 „ $NaNO_3$, 7·36 „ Wasser.

und $NaNO_3$, sowie der Doppelsalze $3\,NaNO_3 . 4\,Na_2SO_4$ und $3\,NaNO_3\,2\,Na_2SO_4$. Ausserdem wurde noch ein metastabiler Ast bestimmt, mit dem schon oben genannten Doppelsalze $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$ als Bodenkörper, nämlich der Kurvenast PD (Fig. 13).

Das Doppelsalz $3\,NaNO_3 . 2\,Na_2SO_4$ ist zuerst von mir aufgefunden, und wird, ebenso wie die beiden anderen, von Wasser gespalten. Indessen konnte die Existenz später nicht mehr bestätigt werden, weil ich immer das Doppelsalz $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$ als metastabilen Boden-

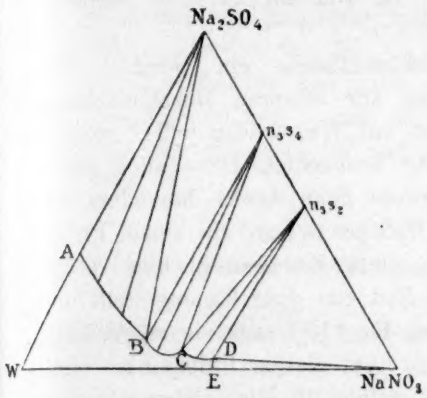

Fig. 12.

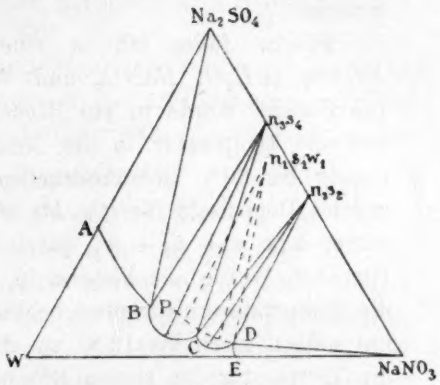

Fig. 13.

körper erhielt. Die stabile Isotherme von 35° (Fig. 12) zeigt jedoch unzweifelhaft, dass es existiert. Es geschieht ja oft, dass ganz zufällige, noch unbekannte Einflüsse das Auftreten eines bestimmten Bodenkörpers verhindern oder verursachen.

Bei allen bestimmten Isothermen ist die Kurve des Nitrats sehr klein. Diese Tatsache ist bei allen von mir untersuchten Systemen, die aus einem Nitrate, Sulfate von Wasser bestehen, an den Tag getreten. Der Kurvenast DP (Fig. 13) fällt praktisch mit der teilweise bestimmten Isotherme von 34° zusammen, und ist deshalb nicht besonders gezeichnet.

G. Allgemeine Diskussion dieses Systems.

Nachdem oben eine kurze Beschreibung der ganz oder teilweise bestimmten Isothermen gegeben ist, möge eine Betrachtung ihres Zusammenhanges folgen, auch werde ich skizzieren, wie die Sättigungskurven zweier fester Körper liegen können.

Zu diesem Zwecke werde ich nacheinander die folgenden Temperaturintervalle betrachten.

I. Intervall 10°–20°.

Zwischen 10° und 20° wird eine Temperatur auftreten, wo die Sättigungskurve des Doppelsalzes $n_1 s_1 w_1$ gerade in das stabile Gebiet

eintritt. Bei dieser Temperatur existiert eine Lösung, welche mit den drei Bodenkörpern:

$$NaNO_3 + Na_2SO_4 . 10 H_2O + NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$$

im Gleichgewichte ist.

Diese Temperatur, T_α genannt, ist von mir zu 12·8° bestimmt worden.

Hierzu füllte ich in eine Schüttelflasche ein Gemisch von $Na_2SO_4 . 10 H_2O$, $NaNO_3$ und Wasser zur besseren Durchmischung. Die Flasche wurde in ein Becherglas mit Wasser von $\pm 24°$ gestellt, und die Temperatur in der Mischung beobachtet. Diese stieg regelmässig bis 20°; sicherheitshalber wurde dann etwas besonders bereitetes Doppelsalz $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$ $(= n_1 s_1 w_1)$ (in einem Proberohre, aus $n + s_{10} + w$, durch schnellere Erwärmung) hinzugefügt. Hiernach wurde die Flasche in ein Bad von $\pm 9°$ hineingestellt und die Temperaturerniedrigung beobachtet. Bis 11·5° sank sie regelmässig, um sodann rasch bis 12·8° zu steigen. Auf diesem Haltepunkte blieb die Temperatur, bei stetem Rühren, ungefähr 20 Min. stehen; es war also dies die gesuchte Temperatur.

II. Intervall 20°—25°.

Bei einer Vergleichung der Fig. 9 und 10 sehen wir, dass zwischen 20° und 25° zwei besondere Temperaturpunkte zu erwarten sind. Aus der Kleinheit der Kurve BC des anhydrischen Na_2SO_4 (Fig. 10) können wir mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass das anhydrische Salz s sehr nahe unterhalb 25° als Bodenkörper auftritt. Die Temperatur, wo dies der Fall ist, sei T_γ genannt. Dies ist aber die niedrigste Temperatur, bei der $s + s_{10}$ neben der Lösung existieren. Sie wurde ebenso wie T_α bestimmt, und ergab sich gleich 24·2°.

Die Umwandlungstemperatur des $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ in anhydrisches Na_2SO_4 und der gesättigten Lösung kann also durch Hinzufügung von $NaNO_3$ von 32·5° bis 24·2° erniedrigt werden.

Zwischen 24·2° und 20° muss es noch eine besondere Temperatur geben, T_β genannt. Hier besteht eine Lösung, die mit $s_{10} + n_1 s_1 w_1 + n_3 s_4$ gesättigt ist. Trotz wiederholter Versuche ist es mir nicht gelungen, die Umwandlungstemperatur T_β direkt zu bestimmen. Zur graphischen Bestimmung, welche bei einem anderen Umwandlungspunkte in Anwendung gebracht werden konnte, waren die experimentellen Daten nicht ausreichend.

Weil sich aber aus den Isothermen von 20° und 25° (Fig. 9 bzw. 10) mit Sicherheit ergibt, dass T_β zwischen 20° und 24·2° liegt, habe ich

nicht versucht, durch Bestimmung mehrerer Isothermen zwischen diesen Temperaturen ihren genauen Wert festzulegen.

III. Intervall 25°—35°.

In diesem Temperaturintervall sind mehrere Umwandlungspunkte zu erwarten, wie man sieht, wenn man die Isothermen von 25 und 35° miteinander vergleicht (Fig. 10 und 12).

Wir werden hier den binären Umwandlungspunkt des $Na_2SO_4.10H_2O$ in Na_2SO_4 und der Lösung (32·5°) ausser Betracht lassen. Ausserdem können wir zwischen 25 und 35° die folgenden Umwandlungen erwarten:

$n_3 s_2$ tritt als Bodenkörper auf,

$n_1 s_1 w_1$ verschwindet als Bodenkörper.

Die folgenden zwei Möglichkeiten können sich nun darbieten:

a) Von 25 nach 35° verschwindet zuerst $n_1 s_1 w_1$ als (stabiler) Bodenkörper, indem $n_3 s_2$ bei höherer Temperatur (aber unter 35°) auftritt.

b) Von 25 nach 35° tritt zuerst $n_3 s_2$ als Bodenkörper auf, danach verschwindet $n_1 s_1 w_1$. Ich habe nicht festzustellen vermocht, welcher von beiden Fällen eintritt. Zwar habe ich auf indirektem graphischem Wege die Temperatur bestimmt, bei der $n_1 s_1 w_1$ verschwindet, die direkte, thermische Methode gab aber keinen Aufschluss.

Um festzustellen, ob bei 30° das Doppelsalz $n_1 s_1 w_1$ noch, und $n_3 s_2$ vielleicht schon auftritt, habe ich die Isotherme von 30° zum Teil bestimmt.

Nur das erste war der Fall (vgl. oben bei D). Auf graphischem Wege, worauf hier nicht weiter eingegangen werden kann, wurde gefunden, dass bei einer Temperatur T_3 sehr wenig über 32° $n_1 s_1 w_1$ verschwindet.

Die Fig. 14 und 15 geben eine schematische Darstellung der verschiedenen Sättigungsfelder und -kurven, wie man sie aus den gefundenen Resultaten zusammensetzen kann.

Fig. 14 gibt eine Darstellung der Verhältnisse dem Falle a) gemäss.

Fig. 15 gibt eine Darstellung der Verhältnisse dem Falle b) gemäss.

Die Figuren sind, wie eben bemerkt, nur schematisch. Wollte man wirklich allen Punkten ihre genaue Lage geben, so würden Figuren entstehen, welche sehr schwer zu übersehen wären.

So würde man z. B. sehen, dass verschiedene Felder, die hier nebeneinander gezeichnet wurden, in Wirklichkeit sich teilweise überdecken. Hiergegen bestehen natürlich keine theoretischen Einwände, wenn man nur überlegt, dass die Figuren eigentlich Projektionen der Raumfiguren auf das Dreieck sind.

Man denke sich die Temperatur senkrecht über der Ebene des Komponentendreiecks aufgetragen, so kann man für jede mit einem, zwei oder drei Bodenkörpern gesättigte Lösung einen Raumpunkt angeben, durch den diese Lösung dargestellt wird. Alle diese Punkte zusammen bestimmen die verschiedenen Sättigungsflächen der bezüglichen Bodenkörper, welche einander in Raumkurven schneiden. Die Projek-

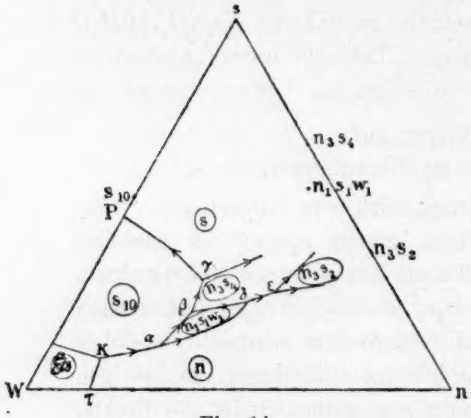

Fig. 14.

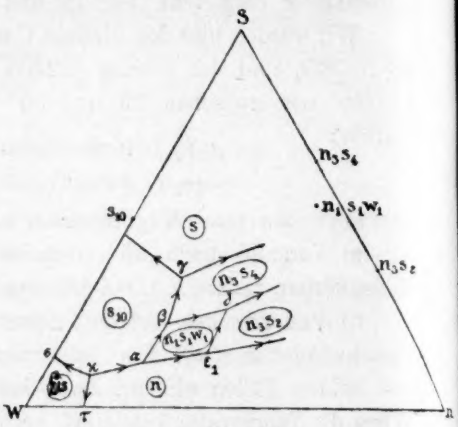

Fig. 15.

tionen dieser Kurven auf das Dreieck sind die in den Figuren gezeichneten Sättigungskurven. Es ist nun leicht einzusehen, dass zwei Sättigungsflächen so im Raume liegen können, dass ihre Projektionen sich teilweise überdecken. Daraus folgt auch, dass die Projektionsfigur viel weniger verständlich ist. Der Hauptsache nach sind aber die gegebenen schematischen Figuren mit der Wirklichkeit in Übereinstimmung.

Das System $CuSO_4$—Na_2SO_4—$Cu(NO_3)_2$—$NaNO_3$—H_2O bei 20°.

A. Die graphische Darstellung.

Als Komponenten wählen wir Wasser und drei von den vier Salzen: $CuSO_4$, Na_2SO_4, $Cu(NO_3)_2$ und $NaNO_3$. Weil wir die Zusammensetzung der Lösungen, Reste und Verbindungen in Molekülprozenten ausdrücken, werden wir für das Salz $NaNO_3$ Doppelmoleküle als Einheit wählen, also Moleküle $(NaNO_3)_2$.

In der Einleitung wurde schon erwähnt, dass wir die von Schreinemakers öfters angewandte Methode benutzten.

B. Die horizontale Projektion.

a) Die vier ternären Systeme.

Fig. 16 enthält die Sättigungskurven der vier ternären Systeme, welche zum quaternären Systeme gehören:

1. Das System H_2O—$NaNO_3$—$Cu(NO_3)_2$,
dargestellt durch das Dreieck W—$(NaNO_3)_2$—$Cu(NO_3)_2$;

2. das System H_2O—$NaNO_3$—Na_2SO_4,
dargestellt durch das Dreieck W—$(NaNO_3)_2$—Na_2SO_4;

3. das System H_2O—Na_2SO_4—$CuSO_4$,
dargestellt durch das Dreieck W—Na_2SO_4—$CuSO_4$;

4. das System H_2O—$CuSO_4$—$Cu(NO_3)_2$,
dargestellt durch das Dreieck W—$CuSO_4$—$Cu(NO_3)_2$.

In der Fig. 16 ist durch Pfeile die Richtung angedeutet, in der die Punkte liegen, durch welche die Bodenkörper dargestellt sind.

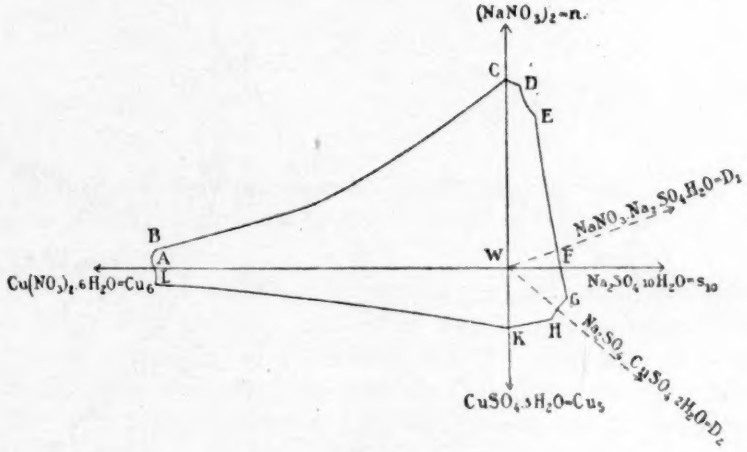

Fig. 16.

Die folgenden Abkürzungen sind gebraucht:

$$\begin{aligned} NaNO_3 \text{ [und } (NaNO_3)_2] &= n, \\ Na_2SO_4 . 10\,H_2O &= S_{10}, \\ CuSO_4 . 5\,H_2O &= Cu_5, \\ Cu(NO_3)_2 . 6\,H_2O &= Cu_6, \\ NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O &= D_1, \\ Na_2SO_4 . CuSO_4 . 2\,H_2O &= D_2. \end{aligned}$$

Diese Abkürzungen werden wir auch im quaternären Systeme anwenden.

Die Form der Sättigungskurven in Fig. 16 zeigt ziemliche Übereinstimmung mit jenen der früheren Fig. 7, 9, 4 und 5, wo Gewichtsprozente gewählt waren. Man kann die Darstellung in Molekülprozenten durch Umrechnung aus den Tabellen 7, 9, 4 und 5 ableiten.

b) Das quaternäre System.

In dem quaternären Systeme treten dieselben Bodenkörper auf wie in den vier ternären; es gibt also bei 20° neben gesättigter Lösung die folgenden sechs Bodenkörper:

$NaNO_3$, $Na_2SO_4 . 10H_2O$, $CuSO_4 . 5H_2O$, $Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$,

und die Doppelsalze:

$Na_2SO_4 . CuSO_4 . 2H_2O$ und $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$.

Die schon oben erwähnten Symbole werden auch hier gebraucht.

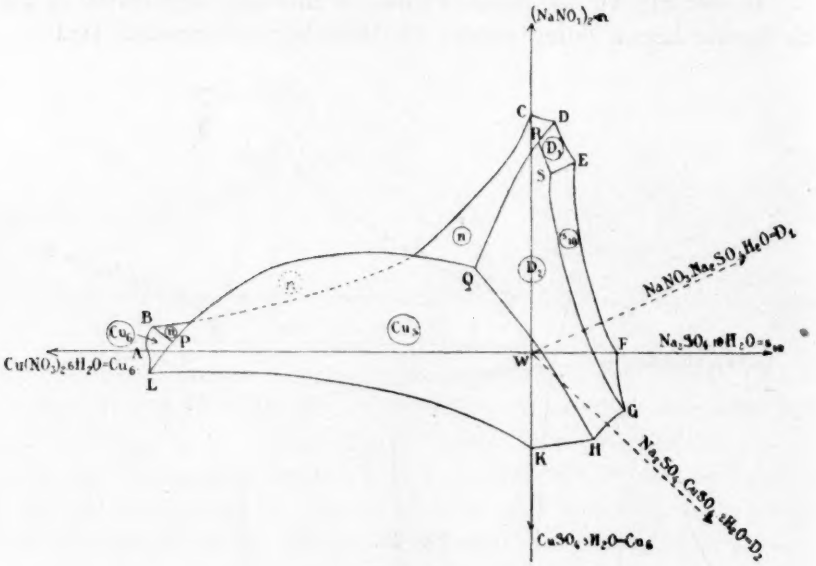

Fig. 17.

Zu jedem der sechs Salze gehört eine Sättigungsfläche, auf der die Lösungen dargestellt werden, die mit dem bezüglichen Salze gesättigt sind. Es gibt also deren sechs; die Fig. 17 gibt die horizontalen Projektionen derselben[1]).

$ABPL$	ist die	Sättigungsfläche	des	$Cu(NO_3)_2 . 6H_2O$,
$BPQRDC$	„	„	„	$NaNO_3$,
$PQHKL$	„	„	„	$CuSO_4 . 5H_2O$,
$QRSGH$	„	„	„	$Na_2SO_4 . CuSO_4 . 2H_2O$,
$RDES$	„	„	„	$NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$,
$SEFG$	„	„	„	$Na_2SO_4 . 10H_2O$.

[1]) Die Fig. 17 kann man als eine Erweiterung der Fig. 16 betrachten. Die Benennung ist bei beiden dieselbe.

Die Sättigungsflächen sind in der Fig. 17 durch die Abkürzungen in Kreisen angedeutet.

Jede zwei der Sättigungsflächen schneiden einander in einer Kurve. Die Kurven stellen Lösungen dar, die mit jenen zwei Bodenkörpern gesättigt sind, welche zu den bezüglichen Flächen gehören.

Diese Kurven sind also quaternäre Sättigungskurven. Es gibt deren neun:

PB ist die Sättigungskurve des $Cu_6 + n$,
PL „ „ „ „ $Cu_6 + Cu_5$,
PQ „ „ „ „ $Cu_5 + n$,
QH „ „ „ „ $Cu_5 + D_2$,
QR „ „ „ „ $n + D$,
RD „ „ „ „ $n + D_1$,
RS „ „ „ „ $D_1 + D_2$,
SE „ „ „ „ $D_1 + s_{10}$,
SG „ „ „ „ $D_2 + s_{10}$.

Unter diesen neun quaternären Sättigungskurven gibt es drei sogenannte Mittelkurven, nämlich PQ, QR und RS. Die übrigen sind sogenannte Seitenkurven.

Ausser den quaternären Sättigungskurven gibt es auch ternäre, welche schon oben erwähnt, und in der Fig. 17 mit denselben Buchstaben wie in der Fig. 16 bezeichnet sind. Es sind dies die Grenzkurven der Sättigungsflächen, wo diese die Pyramidenflächen schneiden.

Die sechs Sättigungsflächen schneiden einander zu je drei in den quaternären Sättigungspunkten, welche Lösungen darstellen, die mit drei Bodenkörpern gleichzeitig gesättigt sind.

Es gibt deren vier, nämlich:

P, die Lösung, gesättigt mit $Cu_5 + Cu_6 + n$,
Q, „ „ „ „ $Cu_5 + D_2 + n$,
R, „ „ „ „ $D_1 + D_2 + n$,
S, „ „ „ „ $D_1 + D_2 + s_{10}$.

Die Tabelle 14 enthält die nötigen Daten zur Konstruktion der Fig. 17.

Von den vielen Schlussfolgerungen, welche aus der Fig. 17 gezogen werden könnten, hebe ich nur eine hervor, die sich auf die Sättigungsfläche des $NaNO_3$ (n) bezieht.

Aus der Fig. 17 erhellt nämlich, dass diese Fläche eine eigenartig gebogene Gestalt hat. Die Kurve PQ nämlich, welche Lösungen darstellt, die mit $Cu_5 + n$ gesättigt sind, schneidet die Kurve BC, welche

Tabelle 14.

System $Cu(NO_3)_2$—Na_2SO_4—$NaNO_3$—$CuSO_4$—H_2O.

Zusammenstellung in Molekülprozenten bei 20° (Fig. 17 und 18).

Komplex Nr.	Lösung				Rest				Feste Phasen
	% $Cu(NO_3)_2$	% $CuSO_4$	% $(NaNO_3)_2$	% Na_2SO_4	% $Cu(NO_3)_2$	% $CuSO_4$	% $(NaNO_3)_2$	% Na_2SO_4	
1 (*B*)	10·869	0	1·186	0	—	—	—	—	$n + Cu_6$ (ternär)
2 (*P*)	10·753	0	0·889	0·114	6·980	0	3·983	7·489	$n + Cu_6 + Cu_5$
3 (*L*)	10·743	0·248	0	0	—	—	—	—	$Cu_6 + Cu_5$ (ternär)
4	10·156	0	1·432	0·101	9·768	0	14·454	4·282	$n + Cu_5$
5	6·801	0	3·286	0·137	—	—	—	—	$n + Cu_5$
6	3·969	0	4·287	0·246	7·907	0	5·894	6·545	$n + Cu_5$
7	3·375	0	4·383	0·289	9·640	0	1·336	8·609	$n + Cu_5$
8 (*Q*)	2·558	0	4·704	0·220	7·052	0	14·483	4·051	$n + Cu_5 + D_2$
9 (*H*)	0	2·312	0	1·986	—	—	—	—	$Cu_5 + D_2$ (ternär)
10	0	1·897	0·909	1·420	0	11·412	0·523	4·321	$Cu_5 + D_2$
11	1·655	0	1·802	1·289	0	13·195	1·726	9·594	$Cu_5 + D_2$
12	2·157	0	5·467	0·335	0	6·554	9·148	3·347	$n + D_2$
13	1·477	0	5·984	0·234	0	5·486	15·961	3·780	$n + D_2$
14	0·779	0	6·687	0·341	0	14·952	4·640	14·878	$n + D_2$
15 (*R*)	0	0·070	7·146	0·715	0	0·745	13·520	12·797	$n + D_2 + D_1$
16 (*D*)	0	0	8·198	0·729	—	—	—	—	$n + D_1$ (ternär)
17	0	0·041	7·901	0·732	0	0·014	33·629	5·213	$n + D_1$
18	0	0·063	5·944	1·350	0	3·666	12·683	24·939	$D_1 + D_2$
19 (*S*)	0	0·054	5·636	1·760	0	13·803	3·143	15·673	$D_1 + D_2$ ($+ s_{10}$)
20 (*E*)	0	0	5·764	1·784	—	—	—	—	$D_1 + s_{10}$ (ternär)
21 (*G*)	0	1·654	0	2·560	—	—	—	—	$D_2 + s_{10}$ (ternär)
22	0	1·437	0·376	2·355	0	1·886	0·133	7·752	$D_2 + s_{10}$
23	0	1·305	2·232	1·276	0	4·407	1·207	6·406	$D_2 + s_{10}$
24	0	0·079	4·127	1·422	0	10·278	2·078	13·203	$D_2 + s_{10}$
25	0	0·066	5·394	1·390	0	3·742	0·751	9·971	$D_2 + s_{10}$

$n = NaNO_3$.
$s_{10} = Na_2SO_4 . 10 H_2O$.
$Cu_5 = CuSO_4 . 5 H_2O$.
$Cu_6 = Cu(NO_3)_2 . 6 H_2O$.
$D_1 = NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$.
$D_2 = NaSO_4 . CuSO_4 . 2 H_2O$.

im ternären Systeme $NaNO_3$—$Cu(NO_3)_2$—H_2O die Lösungen darstellt, die mit n gesättigt sind.

Diese zwei Schnittpunkte jedoch haben weder theoretische noch experimentelle Bedeutung.

Die eigentümliche Gestalt der Sättigungsfläche des $NaNO_3$ bedingt, dass die horizontalen Projektionen der genannten Fläche und des Cu_5 einander teilweise überlagern.

C. Die vertikale Projektion (Fig. 18).

Die Fig. 18 gibt die Projektion der Raumfigur auf die vertikale Ebene H_2O—$Cu(NO_3)_2$—Na_2SO_4. Die Buchstaben sind dieselben wie in der Fig. 17; aus dem Vergleich erhellt also unmittelbar die Bedeutung der Kurven und Punkte der Fig. 18. Eine weitere Besprechung der vertikalen Projektion kann also unterbleiben.

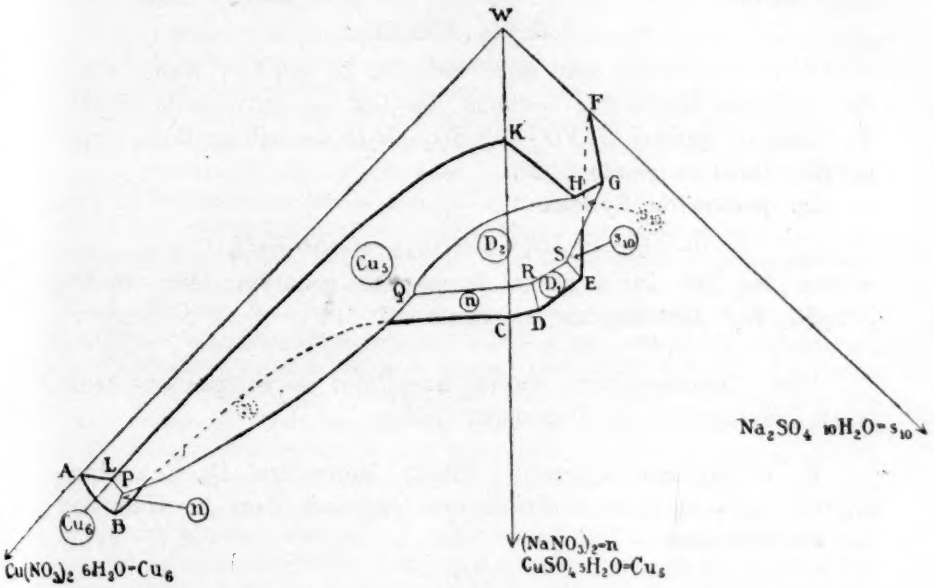

Fig. 18.

In der Fig. 18 sind einige Kurven ausgezogen, andere punktiert. Man denke sich die Figur aus dem Punkte $CuSO_4$ beobachtet.

Die ternären Sättigungskurven sind, insoweit sie auf ebengenannte Weise sichtbar sind, stärker gezogen als die sichtbaren quaternären.

Mit Hilfe der Tabelle 14 ist auch diese Figur konstruiert worden.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung der im Anfang erwähnten ternären Systeme hat die Existenz folgender Doppelsalze ergeben:

1. $9\,Li_2SO_4 . LiNO_3 . 27\,H_2O$
2. $11\,Li_2SO_4 . LiNO_3 . 17\,H_2O$

} bei 35°, nicht bei 25°.

Die Sättigungskurve des $Li_2SO_4 . H_2O$ besteht aus zwei verschiedenen Teilen.

3. $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$.

Dieses Doppelsalz hat 12·8° als niedrigste Temperatur, bei der es als stabiler Bodenkörper auftritt; bei $\pm 32°$ verschwindet es als stabiler Bodenkörper, wurde indessen bei 35° noch als metastabiler Bodenkörper gefunden.

4. $3\,NaNO_3 . 4\,Na_2SO_4$.

Diese Verbindung wird stabil zwischen 20 und 24·2°, und ist es noch bei 35°.

5. $3\,NaNO_3 . 2\,Na_2SO_4$.

Diese Verbindung wird stabil zwischen 30 und 35°. Weiter wurde die niedrigste Temperatur bestimmt, bei der das anhydrische Na_2SO_4 im ternären Systeme $NaNO_3—Na_2SO_4—H_2O$ als stabiler Bodenkörper auftritt. Gefunden wurde 24·2°.

Im quaternären Systeme:

$$NaNO_3—Na_2SO_4—Cu(NO_3)_2—CuSO_4—H_2O$$

wurden bei 20° keine neuen Doppelsalze gefunden. Nur $NaNO_3 . Na_2SO_4 . H_2O$ tritt hier als Doppelsalz auf.

Diese Untersuchungen wurden ausgeführt im anorganisch-chemischen Laboratorium der Universität Leiden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Schreinemakers auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank für Hilfe und Rat auszusprechen.

Utrecht, September 1916.

Bücherschau.

Geschichte der organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart von F. Hjelt. Mit 3 Figuren. XII + 556 Seiten. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, 1916. Preis geh. M. 14.—, in Leinw. geb. M. 16.—.

Dem Leserkreise der Zeitschrift ist der Verfasser des vorliegenden umfangreichen Werkes längst als Autor eindringender und feinsinniger geschichtlicher Darstellungen wohlbekannt. So wird man ihm Dank dafür wissen, dass er sich entschlossen hat, sein reiches und eingehendes Wissen auf dem Gebiete der Geschichte seiner Wissenschaft zu einer zusammenfassenden Darstellung der ganzen Entwicklungsbahn zu verwenden, welche die organische Chemie von Beginn bis zur Gegenwart durchmessen hat. Auch finden sich die Erwartungen, die man an die Ausführung eines solchen Werkes zu stellen gewöhnt ist, in sehr weitgehendem Masse erfüllt. Das Buch stellt einen lebendigen und anregenden Lesestoff dar, da der Verfasser sich durchaus nicht auf die Schilderung des abstrakt wissenschaftlichen Materials beschränkt, sondern sich mit bestem Erfolg bemüht hat, sowohl kulturgeschichtliche Streiflichter auf die Zustände der Wissenschaft in den einzelnen Epochen fallen zu lassen, wie auch die führenden Persönlichkeiten durch gelegentliche Kennzeichnung ihres Charakters und Verhaltens dem Leser lebendiger vorzuführen, als das bisher in ähnlichen Werken der Fall zu sein pflegte. Allerdings könnte nach dieser Richtung noch viel mehr geschehen, um insbesondere durch die Anwendung einer unbefangenen Kritik, die neben dem Gelungenen auch das Misslungene und Schiefe in den Gedanken klarlegt, durch welche die einzelnen Forscher auf die Gestaltung der Wissenschaft Einfluss genommen haben, die Geschichte nicht nur der Chemie, sondern aller anderen Disziplinen allmählich von den Schädigungen des Nekrologstiles zu befreien, der bisher wie ein Alp auf der sachlichen Verwertung der Vergangenheit gelegen hat.

Denn es ist doch ein Anlass zu ernstlichem Nachdenken, dass immer wieder Klagen darüber ertönen, wie so wenig die moderne Naturwissenschaft sich um die geschichtliche Entwicklung ihres eigenen Wesens und Inhaltes kümmere, ganz im Gegensatz zu anderen Disziplinen, die zu Zeiten (wie beispielsweise die Philosophie in der eben abgeschlossenen Epoche) sich so gut wie vollständig auf die Schilderung ihrer eigenen Geschichte zurückgezogen hatten. Fragt man einen mitten in der Arbeit stehenden Chemiker nach seiner Meinung über die Sache, so wird er zwar stets bereit sein, theoretisch den Wert der Geschichte ohne Einschränkung zuzugeben, er wird aber eben so regelmässig erklären, dass die Arbeit zur Förderung der Wissenschaft ihn so stark in Anspruch nehme, dass er sich um das Vergangene nicht mehr bekümmern könne, als dies für die Bearbeitung des eben vorliegenden Gegenstandes unmittelbar erforderlich ist. Vergleicht man diese ablehnende praktische Stellung bei theoretischer Bereitwilligkeit mit der Geschwindigkeit, mit der auch fremdartig erscheinende und schwierige neue Denk- und Arbeitsmittel in der Wissenschaft Eingang finden, sobald sie sich als wirksam zur Förderung derselben erwiesen haben, so wird man zu dem Schluss gedrängt, dass die Förderung der Arbeit durch das geschichtliche Studium

nicht genug austrägt, um die darauf gewendete Mühe zu rechtfertigen.

Der Berichterstatter, welcher einen recht erheblichen Teil seiner eigenen wissenschaftlichen Tätigkeit auf historische Arbeiten gewendet hat, kann sicher nicht als ein grundsätzlicher Gegner der historischen Forschung angesehen werden. Wohl aber nimmt er gerade aus dem eben erwähnten Umstande das Recht, darauf hinzuweisen, dass wirklich der bisherige Betrieb der Geschichte der Chemie, wie er von den älteren historischen Disziplinen übernommen worden ist, mit jener praktischen Unbrauchbarkeit behaftet gewesen ist, welche die Ursache der stillen Ablehnung dieses Arbeitsmittels durch den Forscher am Zukünftigen ist. Der leidenschaftliche Kampf der Fachhistoriker gegen die Idee, als gebe es historische Gesetze, ist nur ein besonders auffallender Ausdruck dafür, dass die Geschichte als Wissenschaft methodisch noch in hohem Masse rückständig ist, da sie sich vielfach bewusst auf die Sammlung der Tatsachen beschränkt und deren systematische Verwertung zur Ableitung allgemeiner Gesetze als über die Aufgabe der Geschichte hinausreichend, ablehnt. Erst wenn es einem künftigen Forscher der chemischen Geschichte gelungen sein wird, an einer ganzen Anzahl von Beispielen zu zeigen, wie man auf Grundlage der Koordinaten der Vergangenheit und Gegenwart eine sichere Extrapolation der Entwicklungslinie irgend eines Problems in die Zukunft vornehmen kann (wobei die Sicherheit natürlich um so geringer wird, je weiter die Extrapolation reichen soll), wird der praktische Forscher überzeugt werden können, dass die Geschichte auch zu etwas Reellem brauchbar ist und dass er sie demgemäss unter seine Arbeitsmittel ebenso aufzunehmen hat, wie etwa Mathematik oder irgend ein anderes wissenschaftliches Verfahren.

Diese Auffassung der Geschichte findet sich bei dem Verfasser des vorliegenden Werkes noch nicht klar ausgesprochen, wenn auch die Tendenz einer derartigen Verwertung historischer Arbeiten gelegentlich angedeutet ist. Man wird deshalb diesem Buche dieselbe Prognose stellen können, wie sie sich aus dem bisherigen Schicksal geschichtlicher Werke in unserer Wissenschaft ergibt. Das Buch wird stets mit hoher Achtung erwähnt werden und kein Lehrer wird gelegentlich unterlassen, seine Schüler mit allem Nachdruck darauf hinzuweisen, dass sie das Buch eigentlich studieren sollten. Er wird aber bei dem praktischen Unterricht niemals Gelegenheit nehmen, auf den Erfolg eines etwaigen Studiums des Werkes zurückzukommen, um einem Schüler zu zeigen, dass er dieses oder jenes Problem besser gelöst hätte, wenn er das Buch mit Aufmerksamkeit gelesen hätte.

Dieses Urteil wird noch verstärkt durch einen Umstand, der um so deutlicher in die Erscheinung tritt, je weiter man bei dem Studium des Werkes vorwärts kommt, nämlich die Unzulänglichkeit der methodischen Ordnung, welche der behandelte Gegenstand bei seiner ungeheueren Entwicklung in neuester Zeit aufweist. Auch einem so hervorragend methodisch begabtem Kopfe, wie dem Autor dieses Werkes ist es nicht möglich gewesen, die jüngste Entwicklung der organischen Chemie anders als in Gestalt eines unverbundenen Nebeneinanders vieler einzelner Arbeitsfäden darzustellen, so dass er als Summe dieser Eindrücke die Überzeugung ausspricht, dass die organische Chemie von einer grundlegenden Umgestaltung ihrer allgemeinen Begriffe stehe, von der dann allerdings in erster Linie eine systematische Zusammenfassung des auseinander strebenden Materials zu beanspruchen sein wird.

Was die Einzelheiten anbelangt, so kann sich der Berichterstatter fast überall mit der Auffassung des Autors einverstanden erklären. Nur auf Seite 9 ist diesem ein grober historischer Fehler in die Feder gelaufen, der um so überraschender wirkt, als die Kenntnis des wirklichen Tatbestandes dem Verfasser natürlich vollkommen zur Verfügung steht. Es heisst dort auf Seite 9, Zeile 4: „nachdem Lavoisier den Sauerstoff entdeckt hatte". Bekanntlich hat Lavoisier den Sauerstoff nicht entdeckt, sondern sich die Entdeckung des Sauerstoffs, die zuerst durch Scheele und dann durch Priestley erfolgt war, durch Verschweigung des ihm wohlbekannten eigentlichen Entdeckers anzumassen versucht. *W. O.*

Grundzüge der Geschichte der Chemie. Richtlinien einer Entwicklungsgeschichte der allgemeinen Ansichten in der Chemie von W. Herz in Breslau. VI + 142 Seiten. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke, 1916. Preis M. 4.—.

In dem vorliegenden Werkchen haben wir, soweit dem Berichterstatter erinnerlich ist, die erste Darstellung der Geschichte der Chemie durch einen Autor, dessen eigene wissenschaftliche Tätigkeit um das Gebiet der allgemeinen Chemie sich zentralisiert hat. Demgemäss durfte erwartet werden, dass eine Vertiefung der bisher üblichen Fragestellung gegenüber der Geschichte der Chemie in solchem Sinne bemerkbar sein würde, dass viel mehr, als das bisher geschehen war, die Entwicklung der chemischen Grundbegriffe zur Darstellung gebracht werden würde. Denn um die Herausarbeitung dieser Grundbegriffe hat sich ja die eben gekennzeichnete Richtung der chemischen Wissenschaft die allergrössten Verdienste erworben. Eine Durchsicht des Werkes enttäuscht indessen etwaige in solchem Sinne gehegte Erwartungen. Weder ist dem Autor bewusst geworden, dass z. B. die allmähliche Herausarbeitung des Begriffes des „reinen Stoffes" ein Gegenstand von allergrösster Wichtigkeit für die historische Forschung sein könnte, noch findet man in bezug auf andere grundlegende Begriffe eine entsprechende Fragestellung ausgesprochen und beantwortet. Es sind vielmehr im wesentlichen dieselben Problemstellungen, welche vor mehr als zwei Menschenaltern Hermann Kopp, der hochverdiente Begründer der chemischen Historie, eingeführt hatte.

Ebensowenig wie der Verfasser sachlich über seine Vorgänger hervorragt, lässt er auch bezüglich seiner Stellungnahme zu den Persönlichkeiten der chemischen Wissenschaft einen Fortschritt erkennen. Ein überreichlicher Gebrauch lobender Superlative gibt zwar rühmliches Zeugnis von der Dankbarkeit, die er gegenüber jenen Forschern empfindet, stellt aber das Gegenteil von wissenschaftlicher Bearbeitung der historischen Probleme dar, für welche die Kennzeichnung der Begrenzungen und Unzulänglichkeiten jedes einzelnen Forschers, die ihm aus seiner Natur und aus der Gedankenwelt der Zeit, in welcher er lebte, notwendig anhafteten, nicht weniger wichtig ist, als die seiner positiven Leistungen.

So haben wir es mit einem Werke zu tun, welches die von ihm beanspruchte Stellung ganz wohl ausfüllen wird, da es bezüglich Ungenauigkeiten nur nebensächliche Beanstandungen hervorruft, also für das rein Tatsächliche als brauchbar und zuverlässig anerkannt werden kann. Als eine Persönlichkeit aber, von der man nach der vorgelegten Probe eine wesentliche Förderung der Chemiegeschichte erwarten könnte, tritt uns der auf diesem Gebiete neue Autor nicht entgegen. *W. O.*

Handbuch der voraussetzungslosen Fundamentalwissenschaft von J. Goldschmid. Mit 76 geometrischen Figuren. XIV + 724 Seiten, Wien und Leipzig, Wilhelm Braumüller, K. u. K. Hof- und Universitäts-Buchhändler. Preis K. 24.— = M. 20.—.

Dieses Buch kommt mindestens 100 Jahre zu spät, denn es ist ein Produkt der Naturphilosophie verflossenen Andenkens, welche von dem Grundsatz ausging, dass die ganze Natur sich aus Begriffen oder Anschauungen müsse deduzieren lassen. Der Verfasser bezieht sich auf die Mathematik als diejenige Wissenschaft, welche die Bedeutung und Kraft des deduktiven Verfahrens erkennen lasse. Er befindet sich in dieser Beziehung in einem weitverbreiteten Irrtum, der erst durch die neueren Forschungen über die Grundlagen der Mathematik beseitigt zu werden beginnt. Diese Forschungen haben bekanntlich zu dem Ergebnis geführt, dass alle Gebiete der Mathematik, sie seien noch so allgemein und abstrakt, auf einer meist recht erheblichen Anzahl von sogenannten Axiomen aufgebaut sind. Diese sind keineswegs an sich evident, noch bringen sie ihre Geltung mit ihrer Kenntnis ohne weiteres mit, wie das gewöhnlich von den Axiomen behauptet wird, sondern sie erweisen sich vielmehr als willkürliche Einschränkungen der theoretisch denkbaren Möglichkeiten. Die Brauchbarkeit der Mathematik als Wissenschaft beruht nun darauf, dass sie die Folgen solcher Axiome oder einschränkenden Annahmen erörtert, welche mit den Einschränkungen übereinstimmen, die wir in unserer Erfahrung gegenüber der Mannigfaltigkeit aller denkbaren Kombinationen vorfinden. An sich ist die Mathematik natürlich nicht gehalten, sich ausschliesslich oder auch nur vorwiegend mit den Gebieten zu beschäftigen, welche eine Anwendung auf die Wirklichkeit finden. Tatsächlich hat sowohl die erheblichste Anregung für die mathematische Forschung wie auch die einzige Rechtfertigung dieser Forschung im Sinne einer sozial wertvollen Arbeit darin bestanden, dass sich die Mathematik so gut wie sie konnte überall der Wirklichkeit und ihren Bedürfnissen angeschlossen hat. Das deduktive Verfahren entsteht nur daraus, dass mit der Einführung jedes neuen Axioms zu einer bereits bestehenden Axiomgruppe eine grosse Mannigfaltigkeit von entsprechenden neuen Beziehungen entsteht, welche mit dieser Einführung alsbald gegeben sind, deren Form und Inhalt aber erst durch die tatsächliche Ausführung der Kombination und Aufstellung der aus ihr sich ergebenden Konsequenzen zutage gefördert werden kann. Die deduktive Arbeit besteht also keineswegs, wie das häufig angenommen wird, in der Schaffung von Neuem aus gegebenen einfachsten Elementen, sondern sie besteht in der Aufdeckung der mit den Elementen gleichzeitig gegebenen Beziehungen, welche Aufdeckung gemäss der eindimensionalen Beschaffenheit unseres Denkens nicht gleichzeitig mit dem neuen Axiom zutage tritt, sondern reihenweise erfolgen muss.

Hieraus ergibt sich, dass die offenbar sehr fleissige und mit völliger Hingebung ausgeführte Arbeit, die der Verfasser an sein Buch gewendet hat, völlig nutzlos gewesen ist. Ebenso nutzlos würde es für den Leser sein, sich in die Resultate dieser von falschen Voraussetzungen ausgehende Arbeit zu vertiefen.

W. O.